

IChO 2016

Problemas teóricos y soluciones · Tiflis, Georgia · 8 problemas teóricos con soluciones completas

eulersolve.org/icho/2016/

Problema 1: Fluoruros de nitrógeno

El trifluoruro de nitrógeno es un compuesto sorprendentemente estable que se preparó por primera vez mediante la electrólisis de una mezcla fundida de fluoruro de amonio y fluoruro de hidrógeno.

1.1 ¿En qué electrodo se forma el trifluoruro de nitrógeno? Escriba una ecuación química ajustada para la semirreacción electródica de formación de NF_3 .

Curiosamente, la fluoroamina (NH_2F) y la difluoroamina (NHF_2), compuestos relacionados, son sustancias muy inestables; la descomposición de cualquiera de las dos sustancias puras puede incluso ser explosiva. Esto es peligroso, ya que se forman como subproductos durante la electrólisis.

1.2 ¿Cuál de los compuestos NF_3 , NHF_2 o NH_2F se espera que condense a la temperatura más baja?

Se determinó que las longitudes de enlace $\text{N}-\text{F}$ en estas moléculas eran de 136, 140 y 142 pm. La variación de las longitudes de enlace puede explicarse mediante un modelo electrostático sencillo que tiene en cuenta las cargas parciales de los átomos.

1.3 Asigne las longitudes de enlace $\text{N}-\text{F}$ (136, 140, 142 pm) a las moléculas.

Cuando se hace burbujear NHF_2 a través de una disolución de KF en HF , se puede obtener un compuesto binario de nitrógeno y flúor como mezcla de dos isómeros geométricos.

1.4 Escriba una ecuación química ajustada para la formación del compuesto binario de nitrógeno y flúor.

El ion tetrafluoroamonio (NF_4^+) y su sal correspondiente pueden formarse a partir de NF_3 con flúor elemental en presencia de un reactivo adecuado.

1.5 Proponga un reactivo adecuado y escriba una ecuación química ajustada para la reacción.

Los iones NF_4^+ forman sales estables con diversos aniones. Estas son muy sensibles a la humedad, porque el ion NF_4^+ se hidroliza formando NF_3 y O_2 . Curiosamente, el trifluoruro de nitrógeno siempre se forma cuantitativamente, mientras que la cantidad de oxígeno suele ser menor de la esperada debido a reacciones secundarias.

1.6 Escriba una ecuación química ajustada para la hidrólisis de NF_4^+ . Escriba una ecuación química ajustada para una posible reacción secundaria que pueda disminuir la relación molar $\text{O}_2 : \text{NF}_3$ teóricamente esperada.

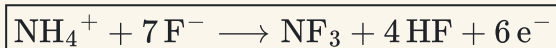
Se investigó el uso de sales de tetrafluoroamonio como combustibles sólidos para cohetes, porque al calentarlas liberan NF_3 y F_2 . Una de ellas tiene un contenido de flúor del 65.6 $m/m\%$, que se convierte íntegramente en NF_3 y F_2 durante la descomposición. Durante la descomposición se forman 2.5 veces tantos moles de F_2 como de NF_3 .

1.7 Determine la fórmula de la sal en cuestión.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

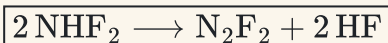
- 1.1 El trifluoruro de nitrógeno, NF_3 , $\text{FN}(\text{F})\text{F}$, se forma en el **ánodo**:



- 1.2 El **trifluoruro de nitrógeno**, NF_3 , $\text{FN}(\text{F})\text{F}$, condensa a la temperatura más baja.
- 1.3 Las longitudes de enlace son:

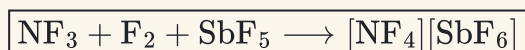
Molécula	Nombre	SMILES	Longitud de enlace N–F
NF_3	Trifluoruro de nitrógeno	$\text{FN}(\text{F})\text{F}$	136 pm
NHF_2	Difluoroamina	FNF	140 pm
NH_2F	Fluoroamina	NF	142 pm

- 1.4



El producto es difluoruro de dinitrógeno (difluorodiazeno), en forma de los isómeros **cis-** (*Z*) $\text{F}/\text{N}=\text{N}\backslash\text{F}$ y **trans-** (*E*) $\text{F}/\text{N}=\text{N}/\text{F}$.

- 1.5 Un reactivo adecuado es el **pentafluoruro de antimonio**, SbF_5 , $\text{F}[\text{Sb}](\text{F})(\text{F})(\text{F})\text{F}$:

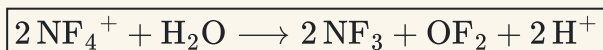


La sal es hexafluoroantimoniato(V) de tetrafluoroamonio, $[\text{N}^+](\text{F})(\text{F})(\text{F})\text{F} \cdot \text{F}[\text{Sb}^-(\text{F})(\text{F})(\text{F})\text{F}]$.

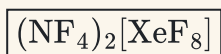
- 1.6 Hidrólisis principal:



Una posible reacción secundaria forma **difluoruro de oxígeno**, OF_2 , FOF :



- 1.7



Se trata del **octafluoroxenato(VI) de bis(tetrafluoroamonio)**. Su SMILES iónico es $[\text{N}^+](\text{F})(\text{F})(\text{F})\text{F} \cdot [\text{N}^+](\text{F})(\text{F})(\text{F})\text{F} \cdot [\text{Xe}-2](\text{F})(\text{F})(\text{F})(\text{F})(\text{F})(\text{F})(\text{F})\text{F}]$.

Solución

1.1 — Electrodo y semirreacción

El nitrógeno tiene un estado de oxidación de -3 en el amonio y de $+3$ en el trifluoruro de nitrógeno. Por tanto, su conversión libera seis electrones por átomo de nitrógeno:



La oxidación ocurre en el **ánodo**, que es el electrodo positivo en esta celda electrolítica.

Al ajustar el nitrógeno, el flúor, el hidrógeno y la carga, se obtiene una semirreacción adecuada para la mezcla fundida que contiene fluoruro:



La carga total es -6 en cada miembro. Los siete iones fluoruro aportan tres átomos de flúor al trifluoruro de nitrógeno y cuatro al fluoruro de hidrógeno.

Las especies adicionales son el amonio, NH_4^{+} , $[\text{NH}_4^{+}]$; el fluoruro, F^{-} , $[\text{F}^{-}]$; y el fluoruro de hidrógeno, HF , $[\text{H}]\text{F}$.

1.2 — Temperatura de condensación más baja

A la misma presión, se espera que el compuesto con la atracción intermolecular más débil condense a la temperatura más baja.

La fluoroamina y la difluoroamina contienen enlaces $\text{N}-\text{H}$ y pueden formar enlaces de hidrógeno intermoleculares. El trifluoruro de nitrógeno no tiene ningún grupo donador de enlaces de hidrógeno y, por consiguiente, carece de esta contribución a la asociación intermolecular.

Por tanto, se espera que NF_3 tenga la temperatura de condensación más baja.

Las tres moléculas tienen tres enlaces y un par de electrones no compartido en el nitrógeno, lo que da lugar a una **disposición piramidal trigonal alrededor del nitrógeno**; sus SMILES no especifican esta geometría.

1.3 — Asignación de las longitudes de enlace

El flúor atrae los electrones de enlace con mayor fuerza que el nitrógeno, mientras que el nitrógeno los atrae con mayor fuerza que el hidrógeno.

Por tanto, sustituir un átomo de hidrógeno unido al nitrógeno por flúor hace que el nitrógeno adquiera una carga cada vez más positiva. En el modelo electrostático indicado, esto refuerza la atracción entre el nitrógeno y los átomos de flúor polarizados negativamente, acortando el enlace $\text{N}-\text{F}$.

En consecuencia,

$$r_{\text{N}-\text{F}}(\text{NF}_3) < r_{\text{N}-\text{F}}(\text{NHF}_2) < r_{\text{N}-\text{F}}(\text{NH}_2\text{F}),$$

lo que permite asignar

$\begin{aligned} r_{\text{N}-\text{F}}(\text{NF}_3) &= 136 \text{ pm}, \\ r_{\text{N}-\text{F}}(\text{NHF}_2) &= 140 \text{ pm}, \\ r_{\text{N}-\text{F}}(\text{NH}_2\text{F}) &= 142 \text{ pm}. \end{aligned}$
--

1.4 — Formación del fluoruro binario

El producto es **difluoruro de dinitrógeno**, N_2F_2 , con conectividad $\text{F}-\text{N}=\text{N}-\text{F}$. Su doble enlace nitrógeno–nitrógeno permite la existencia de dos isómeros geométricos:

- **cis-(Z)-difluorodiazeno**, $\text{F}/\text{N}=\text{N}\backslash\text{F}$: los átomos de flúor se encuentran al mismo lado del doble enlace.
- **trans-(E)-difluorodiazeno**, $\text{F}/\text{N}=\text{N}/\text{F}$: los átomos de flúor se encuentran en lados opuestos.

Ambas estructuras son planas. La estereoquímica de su doble enlace está codificada mediante las barras de los SMILES.

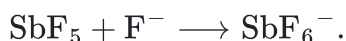
Al combinar dos moléculas de difluoroamina y eliminar dos moléculas de fluoruro de hidrógeno, se obtiene



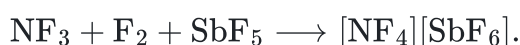
Ambos miembros contienen dos átomos de nitrógeno, dos de hidrógeno y cuatro de flúor.

1.5 — Formación de una sal de tetrafluoroamonio

Un aceptor fuerte de iones fluoruro puede estabilizar el contraanión formado durante la fluoración. El **pentafluoruro de antimonio**, SbF_5 , es adecuado porque acepta fluoruro para formar hexafluoroantimoniato(V):



La reacción global con diflúor, F_2 , FF , es



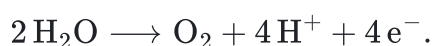
El producto contiene:

- **Tetrafluoroamonio**, NF_4^+ , $[\text{N}^+](\text{F})(\text{F})(\text{F})\text{F}$, con geometría **tetraédrica**.
- **Hexafluoroantimoniato(V)**, SbF_6^- , $\text{F}[\text{Sb}^-](\text{F})(\text{F})(\text{F})(\text{F})\text{F}$, con geometría **octaédrica**.

El SMILES del reactivo representa una unidad monomérica de SbF_5 , cuya geometría molecular es bipiramidal trigonal. Los SMILES iónicos separados por puntos especifican los iones que constituyen la sal sin especificar el empaquetamiento cristalino.

1.6 — Hidrólisis y disminución del rendimiento de oxígeno

El nitrógeno pasa del estado de oxidación +5 en NF_4^+ al +3 en NF_3 , aceptando dos electrones por átomo de nitrógeno. El agua aporta estos electrones al oxidarse a dióxígeno:



La reducción correspondiente del nitrógeno es



Al combinar estas semirreacciones y escribir dos iones fluoruro junto con dos protones como fluoruro de hidrógeno, se obtiene

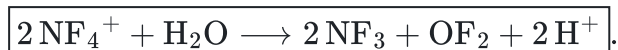


Aquí, el agua es H_2O , o; el dióxígeno es O_2 , o=o; y el ion hidrógeno es H^+ , $[\text{H}^+]$.

Por tanto, la relación molar teórica es

$$\left(\frac{n(\text{O}_2)}{n(\text{NF}_3)} \right)_{\text{main}} = \frac{1}{2}.$$

Una posible reacción competitiva fluora el agua para formar **difluoruro de oxígeno**, OF_2 , FOF :



En esta reacción, el oxígeno pasa del estado de oxidación -2 al $+2$, liberando los cuatro electrones necesarios para reducir dos iones tetrafluoroamonio. El difluoruro de oxígeno es una **molécula angular**.

Ambas vías producen una molécula de trifluoruro de nitrógeno por ion tetrafluoroamonio, pero la reacción secundaria no produce oxígeno molecular. Por tanto, conserva la formación cuantitativa de NF_3 al tiempo que reduce la relación observada $\text{O}_2 : \text{NF}_3$ por debajo de $1 : 2$.

1.7 — Identificación de la sal

Por cada mol de trifluoruro de nitrógeno formado, los productos contienen

$$3 + 2(2.5) = 8$$

moles de átomos de flúor. Por tanto, la sal contiene **ocho átomos de flúor por átomo de nitrógeno**.

Utilizando las masas molares atómicas estándar $M(\text{F}) = 19.00$ y $M(\text{N}) = 14.01 \text{ g mol}^{-1}$, la masa de sal correspondiente a un mol de átomos de nitrógeno es

$$\frac{8(19.00)}{0.656} = 231.7 \text{ g}.$$

Tras restar el nitrógeno y el flúor, la masa atribuible al constituyente restante es

$$231.7 - 14.01 - 8(19.00) = 65.7 \text{ g}$$

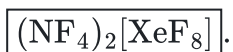
por mol de átomos de nitrógeno.

El doble de este valor es

$$2(65.7) = 131.4 \text{ g mol}^{-1},$$

lo que coincide con el xenón, $M(\text{Xe}) = 131.29 \text{ g mol}^{-1}$. Por tanto, un átomo de xenón acompaña a dos cationes tetrafluoroamonio.

Hay dieciséis átomos de flúor por unidad fórmula. Ocho pertenecen a los dos cationes, por lo que quedan ocho en el dianión:

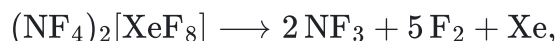


El anión es **octafluoroxenato(VI)**, XeF_8^{2-} , $[\text{Xe}-2](\text{F})(\text{F})(\text{F})(\text{F})(\text{F})(\text{F})(\text{F})(\text{F})$. El xenón tiene un estado de oxidación de $+6$, ya que

$$x + 8(-1) = -2 \implies x = +6.$$

El anión tiene una **geometría de coordinación antiprismática cuadrada**, que su SMILES no codifica.

La reacción de descomposición ajustada es



donde el xenón elemental tiene el SMILES $[\text{Xe}]$. Esto da

$$\frac{n(\text{F}_2)}{n(\text{NF}_3)} = \frac{5}{2} = 2.5.$$

Finalmente,

$$M_{\text{sal}} = 2(14.01) + 131.29 + 16(19.00) = 463.31 \text{ g mol}^{-1},$$

y

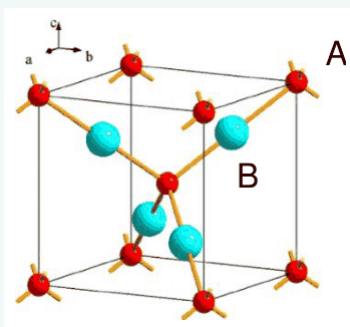
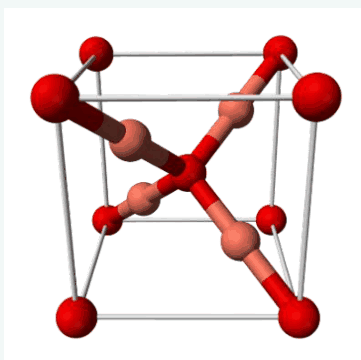
$$w_F = \frac{16(19.00)}{463.31} \times 100\% = 65.6148\% \approx \boxed{65.6\%}.$$

Se satisfacen ambas condiciones experimentales.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 2: Óxido de cobre(I)

Uno de los primeros materiales utilizados en la electrónica de estado sólido fue el óxido de cobre(I), de color rojo. Actualmente ha resurgido el interés por este material porque podría ser un componente no tóxico y económico de las células solares.



Las dos figuras anteriores representan la celda unidad cúbica del cristal de Cu_2O . La constante de red de la estructura es de 427.0 pm.

2.1.1 ¿Cuál de los átomos (A o B) es cobre?

¿Qué estructura básica (cúbica primitiva, cúbica centrada en las caras, cúbica centrada en el cuerpo, diamante) forman los átomos A y qué estructura forman los átomos B?

¿Cuáles son los números de coordinación de los átomos?

2.1.2 Calcule las distancias mínimas O—O, Cu—O y Cu—Cu en la estructura.

2.1.3 ¿Cuál es la densidad del óxido de cobre(I) puro?

Un defecto común de este cristal es la ausencia de algunos átomos de cobre, sin que se modifique la red de oxígeno. Se estudió la composición de una muestra de un cristal de este tipo y se encontró que el 0.2% de todos los átomos de cobre estaban en el estado de oxidación +2.

2.2 ¿Qué porcentaje de las posiciones normales del cobre están vacías en la muestra del cristal? ¿Cuál es el valor de x en la fórmula empírica Cu_{2-x}O del cristal?

El óxido de cobre(I) es insoluble en agua. Es estable en aire seco, pero la humedad del aire cataliza una transformación (Reacción 1). Cuando se disuelve óxido de cobre(I) en ácido sulfúrico diluido, se forma una disolución azul que contiene un precipitado, sin desprendimiento de gas (Reacción 2). Cuando se utiliza ácido sulfúrico concentrado y caliente, no queda ningún precipitado, pero se forma un gas de olor perceptible (Reacción 3). El mismo gas se forma cuando el precipitado de la reacción 2 se disuelve en ácido sulfúrico concentrado y caliente.

2.3 Escriba las ecuaciones químicas ajustadas de las reacciones (1-3).

El óxido de cobre(I) puede obtenerse de varias maneras. Calentar cobre en aire es un método habitual para sintetizar el semiconductor Cu_2O . En una atmósfera de oxígeno puro, las tres especies que contienen cobre (Cu(s) , $\text{Cu}_2\text{O(s)}$ o CuO(s)) pueden, en principio, transformarse unas en otras.

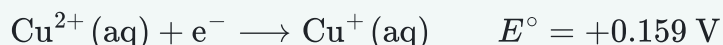
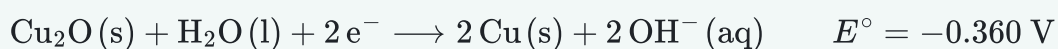
Suponga que los datos de $\Delta_f H^\circ$ y S° dados para 10^5 Pa son independientes de la temperatura:

Compuesto	$\Delta_f H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$S^\circ / \text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Cu(s)	0	65
$\text{O}_2(\text{g})$	0	244
CuO(s)	-156	103
$\text{Cu}_2\text{O(s)}$	-170	180

2.4. Determine los intervalos de temperatura, si los hay, de estabilidad termodinámica del cobre y sus óxidos entre 500 y 1500 K en una atmósfera de oxígeno de 10^5 Pa .

Se proporcionan datos importantes a 298 K. Utilice esta temperatura en los cálculos siguientes:

$$K_{\text{sp}}(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 2 \times 10^{-19}$$



Una posibilidad para obtener Cu_2O es la oxidación anódica del cobre. La electrólisis de una disolución acuosa básica (por ejemplo, de NaOH) con un ánodo de cobre y un cátodo de platino puede dar lugar a la formación de óxido de cobre(I) sobre el ánodo.

2.5 Escriba las ecuaciones de las semirreacciones de los procesos electroquímicos durante la producción anódica de Cu_2O en disolución de NaOH , con un cátodo de platino y un ánodo de cobre.

La reducción electrolítica de iones cobre(II) en disolución es otra posibilidad.

2.6.1 Escriba la ecuación de la semirreacción del proceso catódico que produce Cu_2O en medio ácido.

Utilicemos una disolución de Cu^{2+} de $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$ y llevemos a cabo la electrólisis con electrodos de platino.

2.6.2 ¿Cuál es el pH máximo de esta disolución al que la concentración de cobre(II) puede mantenerse en $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$?

Si el pH es demasiado bajo, se favorece la reducción a cobre metálico frente a la formación de óxido de cobre(I).

2.6.3 ¿Cuál es el pH mínimo al que todavía es posible la producción catódica de Cu_2O en una disolución de Cu^{2+} ($c = 0.100 \text{ mol dm}^{-3}$)?

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **2.1.1: B es cobre; A es oxígeno.** A forma una subred cúbica centrada en el cuerpo; B forma una subred cúbica centrada en las caras. El cobre tiene un número de coordinación de **2**, con coordinación lineal; el oxígeno tiene un número de coordinación de **4**, con coordinación tetraédrica.

- **2.1.2:**

$$d_{\text{O}-\text{O}} = 369.8 \text{ pm}, \quad d_{\text{Cu}-\text{O}} = 184.9 \text{ pm}, \quad d_{\text{Cu}-\text{Cu}} = 301.9 \text{ pm}$$

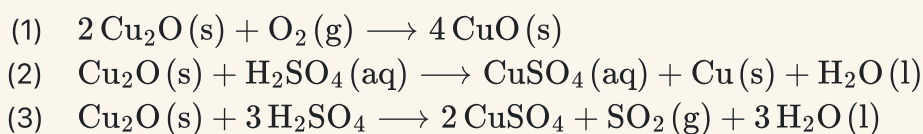
- **2.1.3:**

$$\rho = 6.104 \text{ g cm}^{-3} \approx 6.10 \text{ g cm}^{-3}$$

- **2.2:** La fracción calculada de posiciones vacantes del cobre es del $0.1996\% \approx 0.20\%$.

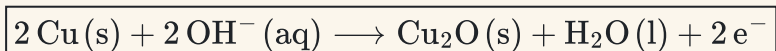
$$x = 0.003992 \approx 0.004, \quad \text{Cu}_{1.996}\text{O}$$

- **2.3:**

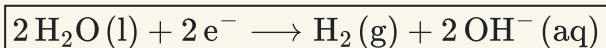


La humedad favorece la reacción 1; en la reacción 3 se utiliza ácido sulfúrico concentrado y caliente.

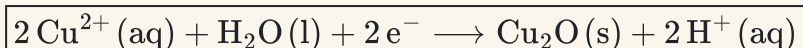
- **2.4:** Sea $T_* = 1479.17 \text{ K}$. El CuO es estable para $500 \text{ K} \leq T < T_*$; ambos óxidos coexisten a T_* ; el Cu_2O es estable para $T_* < T \leq 1500 \text{ K}$. El cobre metálico **no tiene ningún intervalo de estabilidad termodinámica** en las condiciones especificadas.
- **2.5:** Ánodo de cobre:



Cátodo de platino:



• 2.6.1:



• 2.6.2: $\text{pH}_{\text{max}} = 5.15$.

• 2.6.3: $\text{pH}_{\text{min}} \approx 2.71$, el valor límite en el que se cierra el intervalo de potencial para la producción selectiva del óxido.

Solución

Las especies moleculares e iónicas utilizadas a continuación tienen los siguientes nombres y SMILES:

Especie	SMILES
Agua, H_2O	O
Dioxígeno, O_2	O=O
Dihidrógeno, H_2	[H][H]
Ácido sulfúrico, H_2SO_4	OS(=O)(=O)O
Dióxido de azufre, SO_2	O=S=O
Ion cobre(I), Cu^{+}	[Cu+]
Ion cobre(II), Cu^{2+}	[Cu+2]
Ion hidrógeno, H^{+}	[H+]
Ion hidróxido, OH^{-}	[OH-]
Ion sulfato, SO_4^{2-}	[O-]S(=O)(=O)[O-]
Ion sodio, Na^{+}	[Na+]

El sulfato de cobre(II) tiene el SMILES de composición iónica $[\text{Cu}+2] \cdot [\text{O-}] \text{S}(=\text{O})(=\text{O}) [\text{O-}]$, y el hidróxido de sodio tiene $[\text{Na}+] \cdot [\text{OH-}]$. Las representaciones iónicas formales de las unidades fórmula del óxido de cobre(I), el óxido de cobre(II) y el hidróxido de cobre(II) son, respectivamente, $[\text{Cu}+]$, $[\text{Cu}+] \cdot [\text{O-}2]$, $[\text{Cu}+2] \cdot [\text{O-}2]$ y $[\text{Cu}+2] \cdot [\text{OH-}] \cdot [\text{OH-}]$. Estas representaciones desconectadas no describen la hidratación ni las estructuras extendidas de los sólidos. La geometría de coordinación del óxido se describe explícitamente a continuación.

Para los cálculos numéricos, utilice las constantes estándar $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ y $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$, con las masas molares atómicas $M(\text{Cu}) = 63.55$ y $M(\text{O}) = 16.00 \text{ g mol}^{-1}$. Para los cálculos en medio acuoso, aproxime las actividades mediante las concentraciones relativas a 1 mol dm^{-3} y tome $\text{p}K_w = 14.00$ a 298 K.

2.1.1 — Identificación de los átomos, subredes y coordinación

Los átomos A ocupan los ocho vértices y el centro del cuerpo. Por tanto, su número por celda unidad es

$$N_A = 8 \left(\frac{1}{8} \right) + 1 = 2.$$

Hay cuatro átomos B completamente dentro de la celda unidad, de modo que

$$N_B = 4.$$

La relación $B : A = 2 : 1$, junto con la composición Cu_2O , establece que **B es cobre y A es oxígeno**.

La disposición de A en los vértices y en el centro del cuerpo es cúbica centrada en el cuerpo. Las posiciones B forman una subred cúbica centrada en las caras, desplazada respecto al origen convencional de una celda fcc.

Un conjunto conveniente de coordenadas fraccionarias es

$$\begin{aligned}\text{O} : & (0, 0, 0), \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right), \\ \text{Cu} : & \left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right), \left(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}\right), \left(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}\right), \left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}\right).\end{aligned}$$

Cada átomo de cobre se encuentra a medio camino entre dos átomos de oxígeno a lo largo de la dirección de una diagonal del cuerpo. Sus dos vecinos de oxígeno son colineales, lo que da un **número de coordinación de 2 y un ángulo de coordinación de 180°** .

Cada átomo de oxígeno tiene cuatro vecinos de cobre más próximos, orientados hacia vértices alternos de un cubo. Estos forman un tetraedro regular, lo que da un **número de coordinación de 4**, con ángulos de aproximadamente 109.47° .

2.1.2 — Distancias interatómicas mínimas

Sea $a = 427.0 \text{ pm}$.

En la subred bcc del oxígeno, la separación mínima es la que va de un vértice al centro del cuerpo:

$$d_{\text{O-O}} = \sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2} = \frac{\sqrt{3}}{2}a = \boxed{369.8 \text{ pm}}.$$

El cobre se encuentra a medio camino a lo largo de uno de estos segmentos entre un vértice y el centro:

$$d_{\text{Cu-O}} = \frac{\sqrt{3}}{4}a = \boxed{184.9 \text{ pm}}.$$

Dos posiciones de cobre vecinas más próximas difieren en media arista de la celda a lo largo de cada uno de dos ejes:

$$d_{\text{Cu-Cu}} = \sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2} = \frac{a}{\sqrt{2}} = \boxed{301.9 \text{ pm}}.$$

2.1.3 — Densidad

Hay cuatro átomos de cobre y dos átomos de oxígeno por celda unidad, que corresponden a $Z = 2$ unidades fórmula de Cu_2O .

$$M(\text{Cu}_2\text{O}) = 2(63.55) + 16.00 = 143.10 \text{ g mol}^{-1}.$$

Como

$$a = 427.0 \text{ pm} = 4.270 \times 10^{-8} \text{ cm},$$

el volumen de la celda unidad es

$$V_{\text{cell}} = a^3 = 7.78545 \times 10^{-23} \text{ cm}^3.$$

Por tanto,

$$\rho = \frac{ZM}{N_A a^3} = \frac{2(143.10)}{(6.022 \times 10^{23})(7.78545 \times 10^{-23})} = \boxed{6.104 \text{ g cm}^{-3}}.$$

2.2 — Vacantes de cobre

Sea $f = 0.002$ la fracción de los átomos de cobre realmente presentes que son cobre(II). El estado de oxidación medio de las posiciones de cobre ocupadas es

$$(1 - f)(+1) + f(+2) = 1 + f = 1.002.$$

Para un átomo de oxígeno en Cu_{2-x}O , la electroneutralidad exige

$$(2 - x)(1.002) = 2.$$

De ahí que

$$x = 2 - \frac{2}{1.002} = \frac{0.004}{1.002} = \boxed{0.003992 \approx 0.004}.$$

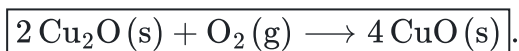
Hay dos posiciones normales de cobre por átomo de oxígeno. Por consiguiente, el porcentaje de posiciones vacantes es

$$\frac{x}{2} \times 100\% = \frac{0.002}{1.002} \times 100\% = \boxed{0.1996\% \approx 0.20\%}.$$

Cada ion cobre(II) aporta una carga positiva adicional con respecto al cobre(I), lo que compensa la ausencia de un ion cobre(I). La pequeña diferencia entre 0.2000% y 0.1996% se debe a los distintos denominadores: las posiciones de cobre ocupadas frente a todas las posiciones normales de cobre.

2.3 — Reacciones del óxido de cobre(I)

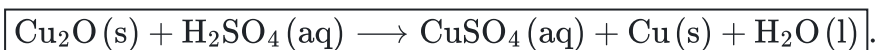
En aire húmedo, el oxígeno oxida el cobre(I) a cobre(II). El agua favorece la reacción sin consumirse en la ecuación neta:



En ácido sulfúrico diluido, el cobre(I) se desproporciona:



Un centro de cobre(I) se oxida a cobre(II), mientras que otro se reduce a cobre metálico. Los iones cobre(II) hidratados son responsables de la disolución azul, y el cobre metálico es el producto sólido. Al incluir la protonación del óxido se obtiene



El ácido sulfúrico concentrado y caliente actúa como oxidante. Ambos átomos de cobre alcanzan el estado de oxidación +2, mientras que el azufre se reduce de +6 a +4, produciendo dióxido de azufre:



Esto también explica por qué el precipitado de cobre de la reacción 2 se disuelve en ácido sulfúrico concentrado y caliente con desprendimiento del mismo gas:



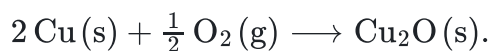
2.4 — Intervalos de estabilidad termodinámica

A la presión de oxígeno especificada,

$$p_{\text{O}_2} = p^\circ = 10^5 \text{ Pa},$$

y los sólidos puros tienen actividad unidad. Por consiguiente, las energías de Gibbs de reacción son iguales a sus valores estándar.

Consideremos primero la oxidación del cobre a óxido de cobre(I):



La entalpía y la entropía de reacción son

$$\Delta_r H^\circ = -170 \text{ kJ mol}^{-1},$$

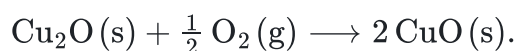
$$\Delta_r S^\circ = 180 - 2(65) - \frac{1}{2}(244) = -72 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

Por tanto,

$$\Delta_r G^\circ = -170 + 0.072T \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Esta es negativa en todo el intervalo de 500–1500 K: varía de -134 a -62 kJ mol^{-1} . Por tanto, el cobre metálico es inestable frente a la oxidación en todo el intervalo solicitado.

Para comparar los dos óxidos, utilicemos



Para esta reacción,

$$\Delta_r H^\circ = 2(-156) - (-170) = -142 \text{ kJ mol}^{-1},$$

$$\Delta_r S^\circ = 2(103) - 180 - \frac{1}{2}(244) = -96 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

De ahí que

$$\Delta_r G^\circ = -142 + 0.096T \text{ kJ mol}^{-1}.$$

El equilibrio entre los óxidos se alcanza cuando esta magnitud es cero:

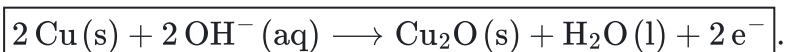
$$T_* = \frac{142}{0.096} = \boxed{1479.17 \text{ K}}.$$

Por debajo de T_* , la oxidación a CuO es favorable; por encima de T_* , la reacción inversa es favorable.

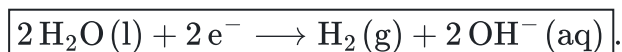
Temperatura	Fase que contiene cobre termodinámicamente estable
$500 \text{ K} \leq T < T_*$	CuO(s)
$T = T_*$	Coexisten CuO(s) y Cu ₂ O(s)
$T_* < T \leq 1500 \text{ K}$	Cu ₂ O(s)

2.5 — Producción anódica de óxido de cobre(I)

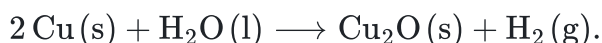
En el ánodo de cobre, el cobre se oxida del estado de oxidación 0 a +1. Al invertir la semirreacción de reducción del óxido proporcionada, se obtiene



En el cátodo de platino, el agua se reduce a hidrógeno:

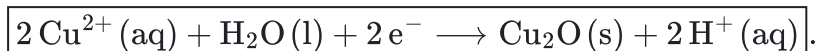


Al sumar las dos semirreacciones se obtiene el proceso electrolítico global:



2.6.1 — Formación catódica de óxido de cobre(I) en medio ácido

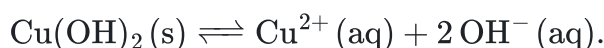
Dos iones cobre(II) aceptan un electrón cada uno, dando lugar a dos centros de cobre(I). El agua aporta el oxígeno del óxido; al ajustar el hidrógeno en disolución ácida se obtiene



La carga total es +2 en cada lado.

2.6.2 — pH máximo antes de la precipitación del hidróxido de cobre(II)

La condición límite es la saturación con hidróxido de cobre(II):



Por tanto,

$$K_{\text{sp}} = [\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^2.$$

Para $[\text{Cu}^{2+}] = 0.100 \text{ mol dm}^{-3}$,

$$[\text{OH}^-]_{\text{max}} = \sqrt{\frac{2 \times 10^{-19}}{0.100}} = \sqrt{2 \times 10^{-18}} = 1.414 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Por tanto,

$$\text{pOH} = -\log_{10}(1.414 \times 10^{-9}) = 8.8495,$$

$$\text{pH}_{\text{max}} = 14.00 - 8.8495 = 5.1505 \approx 5.15.$$

Por encima de este pH, la precipitación impide que la concentración de cobre(II) disuelto se mantenga en el valor especificado.

2.6.3 — pH mínimo para la producción catódica del óxido

A 298 K, definamos el coeficiente de Nernst

$$s = \frac{2.303RT}{F} = 0.05913 \text{ V}.$$

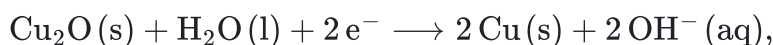
Para la deposición directa de cobre,



el potencial de reducción de equilibrio a la concentración especificada es

$$E_{\text{m}} = 0.337 + \frac{s}{2} \log_{10}(0.100) = 0.337 - \frac{s}{2} = \boxed{0.3074 \text{ V}}.$$

Para la reducción del óxido de cobre(I) a cobre,



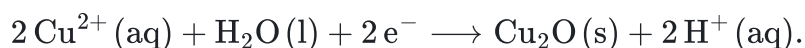
la ecuación de Nernst da

$$E_{\text{o}} = -0.360 - \frac{s}{2} \log_{10}[\text{OH}^-]^2 = -0.360 - s \log_{10}[\text{OH}^-].$$

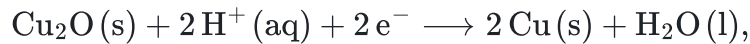
Utilizando $\log_{10}[\text{OH}^-] = \text{pH} - 14.00$,

$$E_{\text{o}} = -0.360 + s(14.00 - \text{pH}) = 0.4678 - 0.05913 \text{ pH}.$$

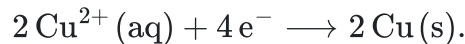
Para establecer la condición de deposición del óxido, sea E_{f} el potencial de reducción de equilibrio de



Al sumar esta reacción a la reducción del óxido escrita en medio ácido,



se obtiene



Como las energías de Gibbs son aditivas y cada semirreacción constituyente transfiere dos electrones,

$$-2FE_f - 2FE_o = -4FE_m,$$

por lo que

$$E_f = 2E_m - E_o.$$

La deposición selectiva del óxido se hace posible cuando su potencial de deposición es más positivo que el potencial de deposición directa del metal:

$$E_f > E_m.$$

Utilizando la relación anterior, esto equivale a

$$E_m > E_o.$$

Por tanto, el pH límite satisface

$$0.337 - \frac{s}{2} = -0.360 + s(14.00 - \text{pH}_{\min}).$$

Reordenando,

$$\text{pH}_{\min} = 14.50 - \frac{0.697}{s} = 14.50 - \frac{0.697}{0.0591296} = \boxed{2.7123 \approx 2.71}.$$

En este límite, coinciden los potenciales de deposición del metal, de deposición del óxido y de reducción del óxido a metal. Justo por encima de él, un intervalo finito de potencial del electrodo permite la deposición del óxido sin deposición directa de cobre.

Al combinar este límite con el apartado 2.6.2 se obtiene el intervalo de operación termodinámico

$$\boxed{2.71 < \text{pH} \leq 5.15},$$

donde el extremo superior corresponde al inicio de la saturación con hidróxido de cobre(II).

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 3: Determinación de yodo en la sal yodada

La deficiencia de yodo es especialmente preocupante en Georgia, ya que se encuentra en una región donde el yodo es escaso en el suelo y el agua. La deficiencia de yodo puede prevenirse de forma eficaz y económica si la sal destinada al consumo humano se enriquece con pequeñas cantidades de yodo. Por tanto, los métodos para analizar el contenido de yodo de la sal son importantes. La normativa vigente en Georgia establece que la sal yodada debe contener entre 25 - 55 ppm de yodo (1 ppm = 1 mg de yodo/kg de sal).

La mayor parte de la sal se yoda mediante la adición de yodato de potasio (KIO_3). El contenido de yodato en muestras de sal puede determinarse mediante una valoración yodométrica. En un procedimiento típico, se disuelven 10.000 g de una muestra de sal yodada en 100 cm^3 de una disolución acuosa de HCl ($c = 1.0 \text{ mol dm}^{-3}$) a la que se ha añadido 1.0 g de KI . A

continuación, se valora la disolución con una disolución acuosa de tiosulfato de sodio ($c = 0.00235 \text{ mol dm}^{-3}$), utilizando almidón para detectar el punto final; se requieren 7.50 cm^3 de valorante.

3.1.1 Escriba una ecuación iónica neta ajustada para la reacción del yodato con un exceso de yoduro en disolución ácida.

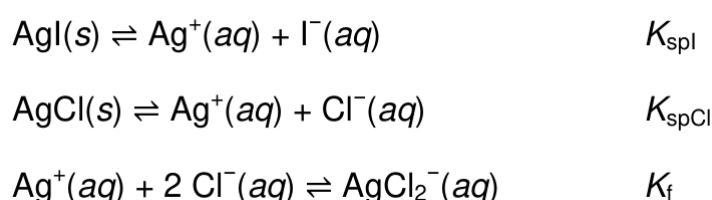
3.1.2 Escriba una ecuación iónica neta ajustada para la reacción que tiene lugar durante la valoración con tiosulfato.

3.1.3 Calcule el grado de yodación, en ppm, de esta muestra de sal.

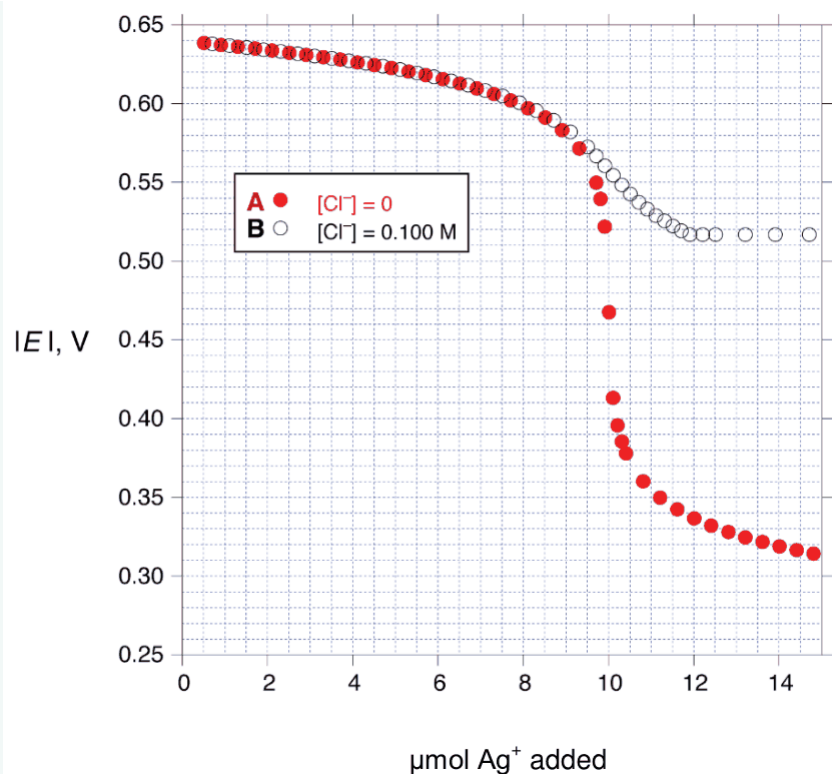
Un agente menos habitual para yodar la sal es el yoduro de potasio, que no puede determinarse fácilmente mediante una valoración yodométrica.

Un posible método para analizar el yoduro en presencia de cloruro es la valoración potenciométrica. Sin embargo, este método no es muy preciso en presencia de grandes cantidades de cloruro. En este método, se sumerge un alambre de plata en la disolución que se va a analizar (que contiene yoduro y cloruro) y se añade gradualmente ion plata a la disolución. El potencial del alambre de plata se mide con respecto a un electrodo de referencia constituido por un alambre de plata en una disolución de AgNO_3 ($c = 1.000 \text{ mol dm}^{-3}$). Los potenciales medidos son negativos y se indican sus valores absolutos. La disolución que se va a analizar tiene un volumen de 1.000 dm^3 (que puede suponerse constante a medida que se añade ion plata) y $t = 25.0^\circ\text{C}$.

Los resultados de este experimento están regidos por tres equilibrios: la solubilidad del AgI(s) [K_{spI}] y del AgCl(s) [K_{spCl}] y la formación de $\text{AgCl}_2^-(\text{aq})$ [K_{f}]. (El yoduro también forma iones complejos con la plata, pero esto puede despreciarse a las concentraciones de yoduro tan bajas presentes en este experimento).



A continuación se muestran los resultados de dos experimentos en los que se mide el potencial observado en función del número de moles de ion plata añadidos. El experimento **A** (círculos rellenos) se realizó con 1.000 dm^3 de una disolución de yoduro de concentración $1.00 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ que no contenía ion cloruro. El experimento **B** (círculos vacíos) se realizó con 1.000 dm^3 de una disolución con una concentración de yoduro de $1.00 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ y una concentración de cloruro igual a $1.00 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$.



$\mu\text{mol Ag}^+$ añadidos	$ E $, V, exp. A	$ E $, V, exp. B
1.00	0.637	0.637
3.00	0.631	0.631
5.00	0.622	0.622
7.00	0.609	0.610
9.00	0.581	0.584
10.0	0.468	0.558
11.0	0.355	0.531
12.0	0.337	0.517
13.0	0.327	0.517
15.0	0.313	0.517

3.2.1 Seleccione un dato adecuado de los experimentos y utilícelo para calcular el producto de solubilidad del AgI , (K_{spI}).

3.2.2 Seleccione un dato adecuado de los experimentos y utilícelo para calcular el producto de solubilidad del AgCl , (K_{spCl}).

3.2.3 Seleccione un dato adecuado de los experimentos y utilícelo para calcular K_f . Puede que necesite utilizar los valores de K_{spI} o K_{spCl} para realizar este cálculo. Si no ha podido realizar los cálculos de **3.2.1** o **3.2.2**, puede utilizar los valores arbitrarios de $K_{\text{spI}} = 1.00 \times 10^{-15}$ y $K_{\text{spCl}} = 1.00 \times 10^{-9}$ sin penalización.

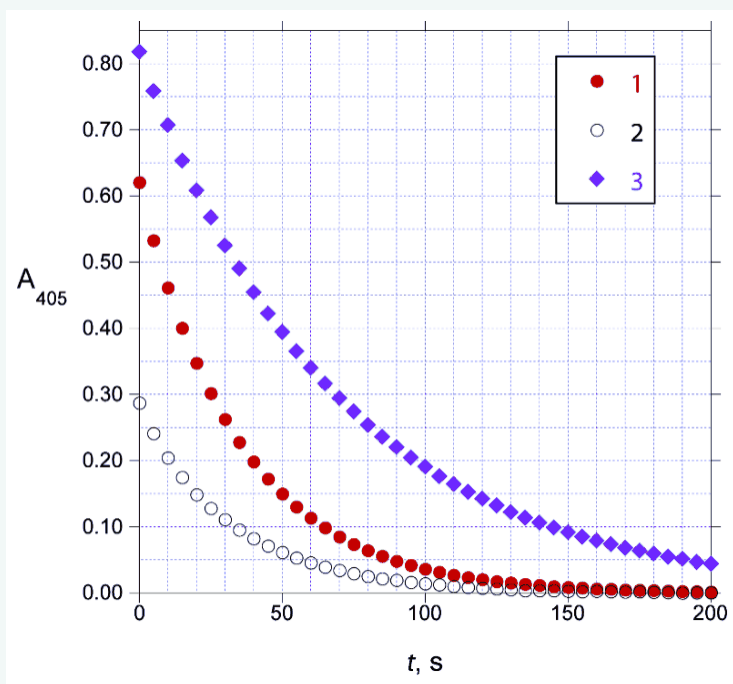
Un método analítico más práctico, por no ser sensible a la presencia de cloruro, utiliza la reacción de Sandell-Kolthoff. Se trata de la reacción del H_3AsO_3 con el Ce(IV) para dar Ce(III) en disolución ácida, que está fuertemente catalizada por el ion yoduro.

3.3.1 Escriba ecuaciones iónicas netas ajustadas para la reacción del cerio(IV) con el H_3AsO_3 en disolución ácida, así como para las reacciones del cerio(IV) con una especie que contenga el elemento yodo y del H_3AsO_3 con una especie que contenga el elemento yodo, que puedan explicar razonablemente la catálisis de la reacción neta por el yoduro.

La reacción del Ce(IV) con el H_3AsO_3 puede seguirse midiendo la absorbancia a 405 nm, ya que el Ce(IV) es de color naranja y absorbe significativamente a 405 nm, mientras que los demás reactivos y productos son incoloros y no absorben de forma apreciable. Se realizaron tres ensayos, todos en 0.50 mol dm^{-3} de H_2SO_4 a 25.0°C , utilizando las siguientes concentraciones iniciales:

Ensayo	$[\text{H}_3\text{AsO}_3]_0, (\text{mol dm}^{-3})$	$[\text{Ce(IV)}]_0, (\text{mol dm}^{-3})$	$[\text{I}^-]_0, (\text{mol dm}^{-3})$
1	0.01250	0.00120	$1.43 \cdot 10^{-6}$
2	0.00625	0.00060	$1.43 \cdot 10^{-6}$
3	0.01250	0.00120	$7.16 \cdot 10^{-7}$

Un analista inició las reacciones mezclando los reactivos en una cubeta. Tras un breve intervalo de duración variable, se comenzaron las medidas de absorbancia, registrándose la primera medida en $t = 0 \text{ s}$. Los datos obtenidos se muestran a continuación:



$t, \text{ s}$	$A_{405}, \text{ Ensayo 1}$	$A_{405}, \text{ Ensayo 2}$	$A_{405}, \text{ Ensayo 3}$
0	0.621	0.287	0.818
20	0.348	0.149	0.608
40	0.198	0.083	0.455
60	0.113	0.046	0.340
80	0.064	0.025	0.254
100	0.037	0.014	0.191

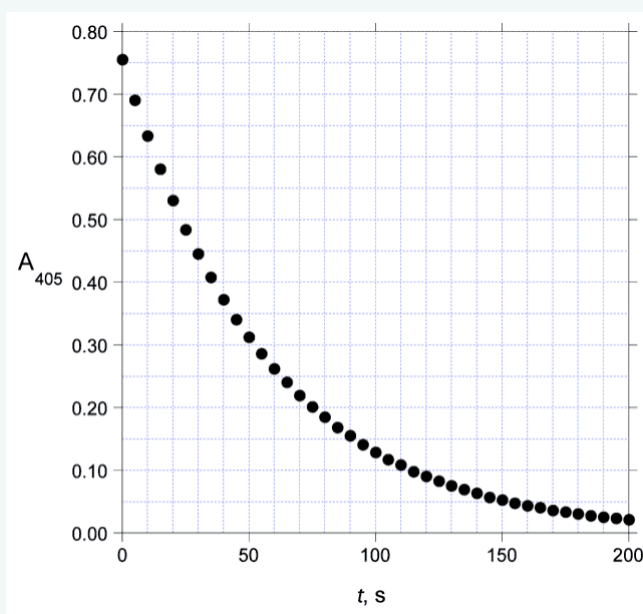
En estas condiciones (0.5 mol dm^{-3} de H_2SO_4 , 25.0°C), la ley de velocidad de la reacción puede escribirse como

$$\text{Velocidad} = k[\text{H}_3\text{AsO}_3]^m[\text{Ce(IV)}]^n[\text{I}^-]^p$$

donde m , n y p son números enteros.

3.3.2. Determine los valores de m , n y p y calcule el valor de k (asegúrese de especificar sus unidades).

Se disuelve una muestra de 1.000 g de sal yodada en agua para obtener 10.00 cm^3 de disolución. Se añade una alícuota de 0.0500 cm^3 de esta disolución a una mezcla de 1.000 cm^3 de una disolución $0.025 \text{ mol dm}^{-3}$ de H_3AsO_3 en 0.5 mol dm^{-3} de H_2SO_4 y 0.800 cm^3 de una disolución 0.5 mol dm^{-3} de H_2SO_4 . A esta mezcla se añaden 0.200 cm^3 de una disolución $0.0120 \text{ mol dm}^{-3}$ de $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ en 0.5 mol dm^{-3} de H_2SO_4 y se mide la absorbancia a 405 nm en función del tiempo a 25.0°C :



$t, \text{ s}$	A_{405}
0	0.756
20	0.531
40	0.373
60	0.262
80	0.185
100	0.129

3.3.3. Calcule el grado de yodación, en ppm, de esta muestra de sal.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

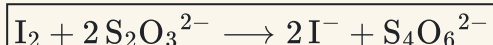
Respuestas

Los nombres de las especies y sus SMILES se proporcionan en los apartados correspondientes de la solución. Las constantes de equilibrio que se indican a continuación utilizan la convención de concentraciones.

- 3.1.1



- 3.1.2



- 3.1.3 37.3 ppm de yodo.

- 3.2.1

$$K_{\text{spI}} \approx 1.5 \times 10^{-16} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$$

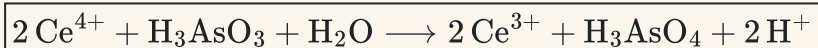
- 3.2.2

$$K_{\text{spCl}} \approx 1.8 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$$

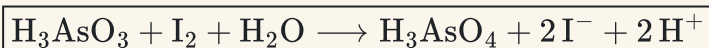
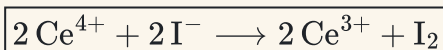
- 3.2.3

$$K_f \approx 1.1 \times 10^5 \text{ dm}^6 \text{ mol}^{-2}$$

- 3.3.1 Reacción global:



Un ciclo catalítico plausible es:



- 3.3.2

$$m = 0, \quad n = 1, \quad p = 1$$

$$k \approx 2.0 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Aquí, la velocidad se define como la velocidad de desaparición del cerio(IV), $-d[\text{Ce}^{4+}]/dt$.

- 3.3.3 Aproximadamente 46 ppm de yodo.

Solución

Los cálculos numéricos utilizan $M(\text{I}) = 126.90 \text{ g mol}^{-1}$. A 25.0°C , $2.303RT/F = 0.05916 \text{ V}$.

Los SMILES que figuran a continuación especifican la conectividad o la composición iónica. No codifican la solvatación acuosa, las redes cristalinas ni las transferencias de electrones descritas con palabras.

3.1.1

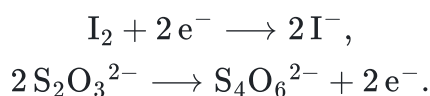
El yodato contiene yodo en el estado de oxidación +5, mientras que el yoduro contiene yodo en el estado de oxidación -1. Ambos forman yodo molecular, cuyo estado de oxidación es cero. Por tanto, un ion yodato acepta los cinco electrones aportados por cinco iones yoduro. Al ajustar el oxígeno y el hidrógeno en disolución ácida se obtiene



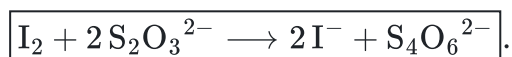
Las especies son el yodato, IO_3^- , $[\text{O}-]\text{I}(=\text{O})=\text{O}$; el yoduro, I^- , $[\text{I}-]$; el protón, H^+ , $[\text{H}+]$; el yodo molecular, I_2 , II ; y el agua, H_2O , O .

3.1.2

El yodo se reduce a yoduro, mientras que dos iones tiosulfato se oxidan para formar un ion tetratiónato:



Al sumar estas semirreacciones se obtiene



El tiosulfato, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, tiene el SMILES $[\text{O}-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{S}-]$. El tetratiónato, $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$, tiene el SMILES $[\text{O}-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})\text{SSS}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}-]$.

3.1.3

Un mol de yodato genera tres moles de yodo, cada uno de los cuales consume dos moles de tiosulfato. Por tanto,

$$n(\text{IO}_3^-) = \frac{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{6}.$$

La cantidad de tiosulfato utilizada es

$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = (0.00235 \text{ mol dm}^{-3})(7.50 \times 10^{-3} \text{ dm}^3) = 1.7625 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

Así,

$$n(\text{IO}_3^-) = 2.9375 \times 10^{-6} \text{ mol}.$$

Cada ion yodato contiene un átomo de yodo. Por tanto, el yodo presente originalmente en la sal tiene una masa de

$$m_{\text{I}} = (2.9375 \times 10^{-6})(126.90) = 3.7277 \times 10^{-4} \text{ g} = 0.37277 \text{ mg}.$$

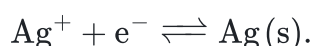
El yoduro añadido como reactivo no se contabiliza como yodo presente originalmente en la muestra. Por consiguiente,

$$\text{grado de yodación} = \frac{0.37277 \text{ mg}}{0.010000 \text{ kg}} = \boxed{37.3 \text{ ppm}}.$$

Este valor está dentro del intervalo indicado de 25–55 ppm.

3.2.1

Para el electrodo de plata,



El ion plata(I) tiene el SMILES [Ag⁺]; la plata elemental se representa como [Ag].

Los dos electrodos tienen el mismo potencial estándar de electrodo, que se cancela al restar sus potenciales. Con la concentración de referencia igual a 1.000 mol dm⁻³,

$$E = 0.05916 \log_{10} \left(\frac{[\text{Ag}^+]}{1.000 \text{ mol dm}^{-3}} \right).$$

Dado que el valor indicado es $|E| = -E$,

$$[\text{Ag}^+] = 10^{-|E|/0.05916} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Se elige el experimento A con 10.0 μmol de plata añadida. La cantidad inicial de yoduro también es

$$(1.000 \text{ dm}^3)(1.00 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}) = 10.0 \text{ μmol}.$$

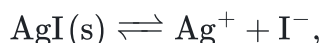
Por tanto, este es el punto de equivalencia. No hay complejos de cloruro, y la igualdad de las cantidades analíticas de plata y yoduro exige que

$$[\text{Ag}^+] = [\text{I}^-].$$

Utilizando $|E| = 0.468 \text{ V}$,

$$[\text{Ag}^+] = 10^{-0.468/0.05916} = 1.23 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Para el equilibrio de disolución



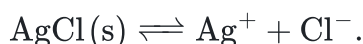
se obtiene

$$K_{\text{spI}} = [\text{Ag}^+][\text{I}^-] = (1.23 \times 10^{-8})^2 = 1.5 \times 10^{-16} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}.$$

El yoduro de plata(I), AgI, tiene el SMILES de composición iónica [Ag⁺] · [I⁻]; este no representa su red cristalina.

3.2.2

En el experimento B, el potencial se hace constante en $|E| = 0.517 \text{ V}$. Esta meseta indica la precipitación del cloruro de plata:



La elevada concentración de cloruro se mantiene aproximadamente en 0.100 mol dm⁻³, por lo que la coexistencia con cloruro de plata sólido fija la concentración de plata libre.

A partir del potencial de la meseta,

$$[\text{Ag}^+] = 10^{-0.517/0.05916} = 1.82 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}.$$

En consecuencia,

$$K_{\text{spCl}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = (1.82 \times 10^{-9})(0.100) = 1.8 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}.$$

El cloruro tiene el SMILES [Cl⁻]. El cloruro de plata(I), AgCl, tiene el SMILES de composición iónica [Ag⁺] · [Cl⁻].

3.2.3

Se elige el experimento B con 10.0 μmol de plata añadida, donde $|E| = 0.558 \text{ V}$. La concentración de plata libre es

$$[\text{Ag}^+] = 10^{-0.558/0.05916} = 3.70 \times 10^{-10} \text{ mol dm}^{-3}.$$

En este punto, el cloruro de plata aún no ha precipitado, porque

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \approx 3.70 \times 10^{-11} < K_{\text{spCl}}.$$

Hay yoduro de plata sólido, lo que da

$$[\text{I}^-] = \frac{K_{\text{spI}}}{[\text{Ag}^+]} = \frac{1.51 \times 10^{-16}}{3.70 \times 10^{-10}} = 4.08 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}.$$

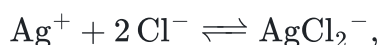
Las cantidades totales de plata y yoduro son iguales. Al restar sus balances de materia se cancela el precipitado de yoduro de plata, y queda

$$[\text{I}^-] = [\text{Ag}^+] + [\text{AgCl}_2^-].$$

Por tanto,

$$[\text{AgCl}_2^-] = 4.08 \times 10^{-7} - 3.70 \times 10^{-10} \approx 4.07 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Para



la constante de formación es

$$K_f = \frac{[\text{AgCl}_2^-]}{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]^2}.$$

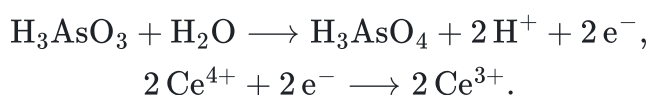
El cloruro unido en el complejo es despreciable en comparación con $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$, por lo que

$$K_f = \frac{4.07 \times 10^{-7}}{(3.70 \times 10^{-10})(0.100)^2} = \boxed{1.1 \times 10^5 \text{ dm}^6 \text{ mol}^{-2}}.$$

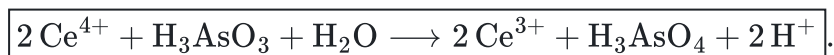
El complejo es el dicloridoargentato(I), AgCl_2^- , con el SMILES de enlaces dativos $[\text{Cl}-] \rightarrow [\text{Ag}^+] \leftarrow [\text{Cl}-]$. Su geometría de coordinación es lineal; el SMILES no especifica esa geometría.

3.3.1

El arsénico se oxida de +3 a +5, liberando dos electrones. Cada ion cerio(IV) acepta un electrón:



Por tanto, la reacción global es



Las especies introducidas aquí son:

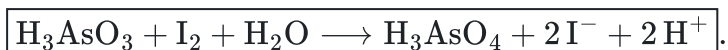
Especie	Nombre	SMILES
H_3AsO_3	Ácido arsenioso	<chem>O[As](O)O</chem>
H_3AsO_4	Ácido arsénico	<chem>O=[As](O)(O)O</chem>
Ce^{4+}	Ion cerio(IV)	<chem>[Ce+4]</chem>
Ce^{3+}	Ion cerio(III)	<chem>[Ce+3]</chem>

Los átomos de oxígeno alrededor del arsénico presentan una disposición piramidal trigonal en el ácido arsenioso y una disposición aproximadamente tetraédrica en el ácido arsénico.

Un ciclo catalítico plausible consiste en la oxidación del yoduro por el cerio(IV),



seguida de la reducción del yodo por el ácido arsenioso,



Al sumar estas reacciones se cancelan tanto el yodo como el yoduro y se reproduce la reacción global. El yoduro se regenera, lo que le permite actuar como catalizador. Estas etapas ajustadas describen un ciclo redox plausible; no tienen por qué ser reacciones elementales.

3.3.2

Según la ley de Beer–Lambert,

$$A_{405} = \varepsilon l [\text{Ce}^{4+}],$$

por lo que la absorbancia es directamente proporcional a la concentración de cerio(IV).

El ácido arsenioso se encuentra en un exceso considerable. Incluso el consumo completo del cerio(IV) consumiría tan solo

$$\frac{[\text{Ce}^{4+}]_0}{2[\text{H}_3\text{AsO}_3]_0} = \frac{0.00120}{2(0.01250)} = 0.0480$$

del ácido arsenioso del ensayo 1, es decir, un 4.80%. La misma fracción se aplica a los demás ensayos. Por tanto, su concentración puede considerarse aproximadamente constante al identificar los órdenes cinéticos.

Las gráficas de $\ln A_{405}$ frente al tiempo son aproximadamente rectas. Por tanto, la concentración de cerio(IV) disminuye según una cinética de primer orden:

$$-\frac{d[\text{Ce}^{4+}]}{dt} = k_{\text{obs}}[\text{Ce}^{4+}], \quad \ln A_{405}(t) = \ln A_{405}(0) - k_{\text{obs}}t.$$

Por consiguiente,

$$n = 1.$$

El intervalo variable anterior a la primera medida afecta a la ordenada en el origen, no a la pendiente. Por tanto, el valor medido de $A_{405}(0)$ no debe identificarse con la absorbancia inmediatamente después de la mezcla.

Los ajustes lineales utilizando los seis puntos dan:

Ensayo	$k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$
1	2.820×10^{-2}
2	3.007×10^{-2}
3	1.455×10^{-2}

Por ejemplo, los puntos extremos del ensayo 1 dan esencialmente el mismo resultado:

$$k_{\text{obs},1} = \frac{\ln(0.621/0.037)}{100 \text{ s}} = 2.820 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}.$$

Con $n = 1$,

$$k_{\text{obs}} = k[\text{H}_3\text{AsO}_3]^m[\text{I}^-]^p.$$

Los ensayos 1 y 2 tienen la misma concentración de yoduro. Al reducir a la mitad la concentración de ácido arsenioso, k_{obs} permanece aproximadamente constante. Como los órdenes son números enteros,

$$\boxed{m = 0}.$$

Los ensayos 1 y 3 tienen las mismas concentraciones iniciales de ácido arsenioso y cerio(IV). Al reducir a la mitad la concentración de yoduro, k_{obs} se reduce aproximadamente a la mitad:

$$\frac{k_{\text{obs},1}}{k_{\text{obs},3}} \approx 1.94, \quad \frac{[\text{I}^-]_{0,1}}{[\text{I}^-]_{0,3}} \approx 2.00.$$

Por tanto,

$$\boxed{p = 1}.$$

La ley de velocidad, utilizando la velocidad de desaparición del cerio(IV), es

$$\boxed{-\frac{d[\text{Ce}^{4+}]}{dt} = k[\text{Ce}^{4+}][\text{I}^-]}.$$

Las estimaciones individuales de k son

$$\begin{aligned} k_1 &= \frac{0.02820}{1.43 \times 10^{-6}} = 1.97 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}, \\ k_2 &= \frac{0.03007}{1.43 \times 10^{-6}} = 2.10 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}, \\ k_3 &= \frac{0.01455}{7.16 \times 10^{-7}} = 2.03 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}. \end{aligned}$$

Estos resultados respaldan el valor representativo

$$\boxed{k \approx 2.0 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}.$$

3.3.3

Para la muestra desconocida, la absorbancia vuelve a disminuir exponencialmente. A partir de los puntos extremos,

$$k_{\text{obs,sample}} = \frac{\ln(0.756/0.129)}{100 \text{ s}} = 1.768 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}.$$

Dado que $k_{\text{obs}} = k[\text{I}^-]$,

$$[\text{I}^-]_{\text{mixture}} = \frac{1.768 \times 10^{-2}}{2.0 \times 10^4} \approx 8.84 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}.$$

El volumen total de reacción incluye la alícuota de la disolución de sal:

$$V_{\text{mixture}} = 0.0500 + 1.000 + 0.800 + 0.200 = 2.050 \text{ cm}^3.$$

Así, la cantidad de yoduro en la alícuota es

$$n_{\text{aliquot}} = (8.84 \times 10^{-7})(2.050 \times 10^{-3}) \approx 1.81 \times 10^{-9} \text{ mol}.$$

La alícuota representa la fracción 0.0500/10.00 de la disolución madre, por lo que la muestra original de 1.000 g de sal contiene

$$n_{\text{I}} = n_{\text{aliquot}} \frac{10.00}{0.0500} \approx 3.62 \times 10^{-7} \text{ mol}.$$

Por tanto, su masa de yodo es

$$m_I = (3.62 \times 10^{-7})(126.90) \approx 4.60 \times 10^{-5} \text{ g} = 0.0460 \text{ mg}.$$

Finalmente,

$$\text{grado de yodación} = \frac{0.0460 \text{ mg}}{0.001000 \text{ kg}} \approx \boxed{46 \text{ ppm}}.$$

Esta muestra también se encuentra dentro del intervalo especificado de 25–55 ppm.

La solución se comprobó con la solución oficial. Donde esta solución difiere de la solución oficial, la solución oficial contiene un error o una errata.

Problema 4: Cinética: tratamiento del agua y degradación de productos farmacéuticos

Aplicación de los estudios cinéticos al tratamiento del agua

Los residuos industriales son una de las principales causas de la contaminación del agua, y se realizan estudios cinéticos en el laboratorio para diseñar el tratamiento de los efluentes. El 1,4-dioxano, más conocido como dioxano ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$), un disolvente y subproducto industrial, es un contaminante importante del agua. Puede oxidarse a sustancias químicas inocuas mediante oxidantes como el peroxodisulfato, el ozono o el peróxido de hidrógeno.

A continuación se presentan los datos obtenidos en el estudio cinético de la oxidación del dioxano con peroxodisulfato de potasio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) como oxidante y AgNO_3 como catalizador a $T = 303.15 \text{ K}$. La reacción se siguió mediante la determinación del peroxodisulfato sin reaccionar. La concentración de AgNO_3 utilizada en este estudio fue de $1.00 \cdot 10^{-3} \text{ mmol dm}^{-3}$.

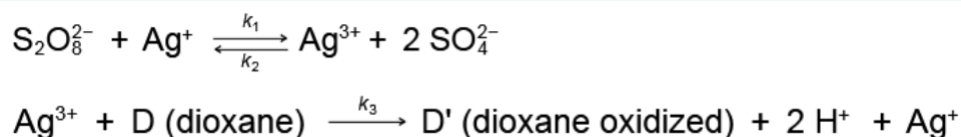
Ensayo	Dioxano / mmol dm^{-3}	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ / mmol dm^{-3}	Velocidad inicial / $\text{mmol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$
1	0.0100	2.50	$1.661 \cdot 10^{-2}$
2	0.0100	5.10	$3.380 \cdot 10^{-2}$
3	0.00500	13.8	$9.200 \cdot 10^{-2}$
4	0.0110	13.8	$9.201 \cdot 10^{-2}$

En muchos países, el nivel máximo admisible de dioxano en el agua potable se fija en $0.35 \mu\text{g dm}^{-3}$.

Una muestra de agua contiene una concentración inicial de dioxano de $40.00 \mu\text{g dm}^{-3}$. Suponga que la oxidación de 1 mol de dioxano requiere 1 mol de peroxodisulfato. La concentración de AgNO_3 utilizada en este estudio fue de $1.00 \times 10^{-3} \text{ mmol dm}^{-3}$.

4.1.1. Calcule el tiempo, en minutos, durante el cual debe mantenerse el proceso de oxidación para alcanzar el nivel admisible de dioxano a 303.15 K si la concentración inicial de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ es de $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$. Suponga que la ley de velocidad obtenida a partir de los datos anteriores es válida en estas condiciones.

Se han propuesto diversos mecanismos para la oxidación del dioxano con peroxodisulfato. Misra y Ghosh (1963) propusieron el siguiente mecanismo:



4.1.2 Suponiendo que Ag(III) se encuentra en estado estacionario, deduzca la ecuación de velocidad para la oxidación del dioxano.

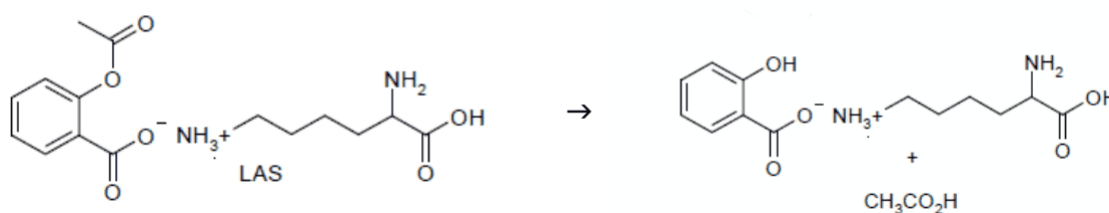
4.1.3 ¿Cuál o cuáles de las siguientes afirmaciones son correctas?

- A) La ecuación de velocidad basada en el mecanismo indicado en **4.1.2**, a concentraciones muy altas de dioxano, es coherente con los datos experimentales de **4.1.1**.
- B) La ecuación de velocidad basada en el mecanismo indicado en **4.1.2**, a concentraciones muy bajas de dioxano, es coherente con los datos experimentales de **4.1.1**.
- C) Las unidades de la constante de velocidad observada son $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ a concentraciones muy altas de dioxano.
- D) Las unidades de la constante de velocidad observada son $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ a concentraciones muy bajas de dioxano.

Degradación de productos farmacéuticos: una visión general de su cinética

Los estudios cinéticos son importantes para determinar el período de validez de un producto farmacéutico. Diversas reacciones químicas pueden afectar al período de validez de los productos farmacéuticos, y las velocidades de estas reacciones dependen de condiciones como el pH, la temperatura y la humedad.

El acetilsalicilato de lisina (LAS) se prescribe como analgésico y antiinflamatorio bajo el nombre comercial Aspegic. La hidrólisis del LAS produce salicilato de lisina y ácido acético.



La hidrólisis del LAS puede transcurrir por tres vías diferentes: (a) catalizada por ácido, (b) no catalizada y (c) catalizada por base.

Si $[\text{LAS}]$ representa la concentración de LAS en el instante t , la velocidad global de la reacción de hidrólisis puede escribirse como

$$-\frac{d[\text{LAS}]}{dt} = k_{\text{H}}[\text{LAS}][\text{H}^+] + k_{\text{O}}[\text{LAS}] + k_{\text{OH}}[\text{LAS}][\text{OH}^-]$$

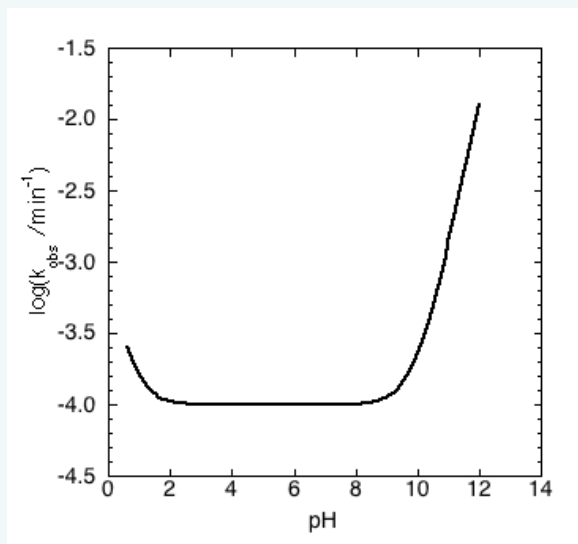
donde k_{H} , k_{O} y k_{OH} son las constantes de velocidad de las vías de hidrólisis catalizada por ácido, no catalizada y catalizada por base, respectivamente. La constante de velocidad global se define como:

$$-\frac{d[\text{LAS}]}{dt} = k_{\text{obs}}[\text{LAS}]$$

4.2.1 Escriba una expresión para k_{obs} en función de k_{H} , k_{O} , k_{OH} y $[\text{H}^+]$.

La hidrólisis del LAS se llevó a cabo a 298.15 K y a distintos valores de pH (de 0.50 a 13.0). Una concentración inicial de LAS muy baja garantizó que el pH no cambiara durante el transcurso de la reacción.

La siguiente gráfica muestra la dependencia de la hidrólisis del LAS con el pH.



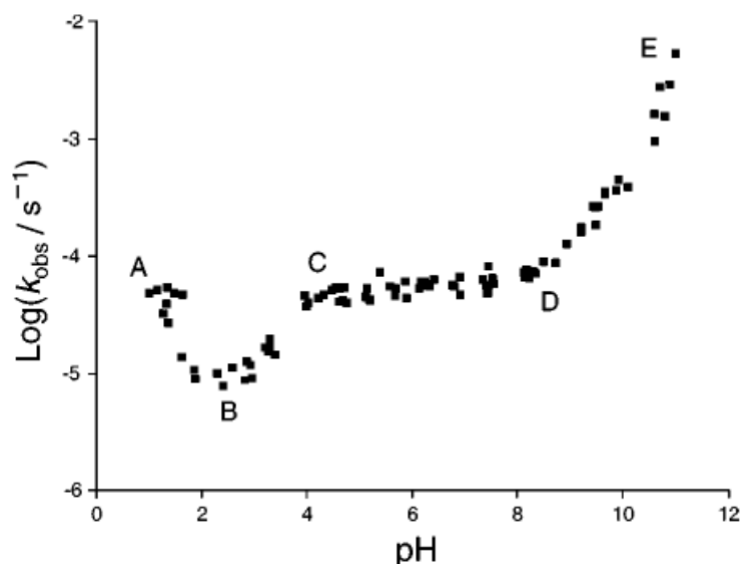
4.2.2 ¿Cuál o cuáles de las siguientes afirmaciones son correctas?

- A) $k_{\text{obs}} \approx k_0$ a pH = 12
- B) $k_{\text{obs}} \approx k_0$ a pH = 5.0
- C) La velocidad de la reacción aumenta cuando el pH cambia de 0.50 a 1.0.
- D) La velocidad de la reacción aumenta cuando el pH cambia de 10 a 12.

4.2.3 Utilizando el diagrama y los datos siguientes, calcule k_{H} , k_0 y k_{OH} . Asegúrese de especificar las unidades.

pH	1.300	5.300	12.180
$\log(k_{\text{obs}} / \text{min}^{-1})$	-3.886	-4.000	-1.726

El ácido acetilsalicílico, más conocido como aspirina, es un medicamento que se utiliza con frecuencia para reducir la fiebre, el dolor y la inflamación. Al igual que la del LAS, la hidrólisis de la aspirina también puede transcurrir por distintas vías según el pH. A continuación se muestra el perfil de velocidad en función del pH de la hidrólisis de la aspirina a 333.15 K:



Las siguientes son posibles reacciones de hidrólisis de la aspirina. Según el pH, predominarán una o varias de estas reacciones.

- I. $\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_4\text{COOH} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{HOC}_6\text{H}_4\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}^+$
- II. $\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_4\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOC}_6\text{H}_4\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COOH}$
- III. $\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_4\text{COOH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{HOC}_6\text{H}_4\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COO}^-$
- IV. $\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_4\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{HOC}_6\text{H}_4\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COOH}$
- V. $\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_4\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOC}_6\text{H}_4\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COO}^-$
- VI. $\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_4\text{COO}^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO}^- + \text{CH}_3\text{COO}^-$

4.3.1 Utilizando el diagrama del perfil de velocidad en función del pH y las reacciones anteriores, indique cuál o cuáles de las siguientes afirmaciones son correctas. ($\text{p}K_a$ de la aspirina = 3.57 a 333.15 K)

- a) En la región C-D, predomina la reacción IV
- b) En la región C-D, predomina la reacción V
- c) En la región D-E, predomina la reacción VI
- d) En la región A-B, predomina la reacción II

Se ha confirmado que la gráfica de k_{obs} frente al pH para la hidrólisis de la aspirina presenta un mínimo a un determinado pH. A 290.15 K se determinaron las siguientes constantes de velocidad para las reacciones I, II y III:

k_{H} (reacción I)	k_0 (reacción II)	k_{OH} (reacción III)
$1.99 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ day}^{-1}$	$2.29 \times 10^{-4} \text{ day}^{-1}$	$3.18 \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ day}^{-1}$

El producto iónico del agua a 290.15 K puede tomarse como 1.0×10^{-14} .

4.3.2 Suponiendo que solo ocurren las reacciones I, II y III, calcule el valor del pH en el mínimo.

Respuestas

Aquí, D representa el dioxano y $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$.

- **4.1.1:** $t \approx 14.2$ min.
- **4.1.2:**

$$-\frac{d[D]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}][\text{Ag}^+][D]}{k_2 [\text{SO}_4^{2-}]^2 + k_3 [D]}.$$

- **4.1.3:** A y C.
- **4.2.1:**

$$k_{\text{obs}} = k_{\text{H}}[\text{H}^+] + k_0 + \frac{k_{\text{OH}}K_w}{[\text{H}^]}.$$

- **4.2.2:** B y D.
- **4.2.3:**

$$k_{\text{H}} \approx 5.99 \times 10^{-4} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1},$$

$$k_0 \approx 1.00 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}, \quad k_{\text{OH}} \approx 1.24 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}.$$

- **4.3.1:** b y c.
- **4.3.2:** $\text{pH}_{\text{min}} \approx 2.40$.

Solución

A continuación se enumeran las especies químicas utilizadas. Los componentes desconectados de los SMILES representan los iones de una sal. Las sales de lisina conservan la forma de protonación representada en el problema; el dibujo no especifica la estereoquímica de la lisina.

Especie	SMILES
1,4-Dioxano	O1CCOCC1
Peroxodisulfato de potasio	[K+] . [K+] . [O-]S(=O)(=O)OOS(=O)(=O)[O-]
Ion peroxodisulfato	[O-]S(=O)(=O)OOS(=O)(=O)[O-]
Nitrato de plata(I)	[Ag+] . [O-][N+](=O)[O-]
Ion plata(I)	[Ag+]
Ion plata(III)	[Ag+3]
Ion sulfato	[O-]S(=O)(=O)[O-]
Ion hidrógeno (protón)	[H+]
Agua	O
Ion hidronio	[OH3+]
Ion hidróxido	[OH-]
Acetilsalicilato de lisina (LAS)	CC(=O)Oc1ccccc1C(=O)[O-] . [NH3+]CCCC(N)C(=O)O
Salicilato de lisina	O=C([O-])c1ccccc1O . [NH3+]CCCC(N)C(=O)O

Especie	SMILES
Ácido acetilsalicílico (aspirina)	<chem>CC(=O)Oc1ccccc1C(=O)O</chem>
Ion acetilsalicilato	<chem>CC(=O)Oc1ccccc1C(=O)[O-]</chem>
Ácido salicílico	<chem>O=C(O)c1ccccc1O</chem>
Ion salicilato	<chem>O=C([O-])c1ccccc1O</chem>
Ácido acético	<chem>CC(=O)O</chem>
Ion acetato	<chem>CC(=O)[O-]</chem>

4.1.1

Escribimos la ley de velocidad empírica a la concentración de catalizador especificada como

$$r = k_{\text{app}}[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^m[D]^n.$$

Los ensayos 1 y 2 tienen la misma concentración de dioxano, por lo que

$$m = \frac{\ln(3.380/1.661)}{\ln(5.10/2.50)} = 0.9965 \approx 1.$$

Los ensayos 3 y 4 tienen la misma concentración de peroxodisulfato, por lo que

$$n = \frac{\ln(9.201/9.200)}{\ln(0.0110/0.00500)} \approx 0.$$

Por tanto, la reacción es de primer orden respecto al peroxodisulfato y de orden cero respecto al dioxano:

$$r = k_{\text{app}}[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}].$$

Utilizando el ensayo 1,

$$k_{\text{app}} = \frac{1.661 \times 10^{-2} \text{ mmol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}}{2.50 \text{ mmol dm}^{-3}} = 6.644 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}.$$

Los demás ensayos dan valores muy similares. Tanto en los experimentos cinéticos como en la muestra para el tratamiento del agua se utiliza

$$[\text{AgNO}_3] = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mmol dm}^{-3} = 1.00 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3},$$

por lo que la constante empírica se aplica directamente bajo la suposición indicada.

Utilizando $M(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2) \approx 88.1 \text{ g mol}^{-1}$,

$$[D]_0 = \frac{40.00 \times 10^{-6} \text{ g dm}^{-3}}{88.1 \text{ g mol}^{-1}} = 4.54 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3},$$

$$[D]_f = \frac{0.35 \times 10^{-6}}{88.1} = 3.97 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}.$$

La estequiometría 1:1 estipulada da la concentración final de peroxodisulfato:

$$\begin{aligned} f &= [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 - ([D]_0 - [D]_f) \\ &= 5.0 \times 10^{-6} - 4.50 \times 10^{-7} \\ &= 4.55 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

Integrando la desaparición de primer orden del peroxodisulfato,

$$\ln \frac{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0}{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_f} = k_{\text{app}} t.$$

Por tanto,

$$t = \frac{\ln(5.0 \times 10^{-6} / 4.55 \times 10^{-6})}{6.644 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}} \approx 14.2 \text{ min.}$$

4.1.2

El intermedio Ag^{3+} se forma en la primera etapa en sentido directo y se consume en la etapa inversa y en la oxidación del dioxano. Su ecuación de estado estacionario es

$$\frac{d[\text{Ag}^{3+}]}{dt} = k_1[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}][\text{Ag}^+] - k_2[\text{Ag}^{3+}][\text{SO}_4^{2-}]^2 - k_3[\text{Ag}^{3+}][D] \approx 0.$$

La concentración de sulfato aparece elevada al cuadrado debido a los dos iones sulfato que intervienen en la etapa elemental inversa. Reordenando,

$$[\text{Ag}^{3+}] = \frac{k_1[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}][\text{Ag}^+]}{k_2[\text{SO}_4^{2-}]^2 + k_3[D]}.$$

El dioxano se consume en la segunda etapa, lo que da

$$-\frac{d[D]}{dt} = k_3[\text{Ag}^{3+}][D].$$

De ahí que

$$-\frac{d[D]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}][\text{Ag}^+][D]}{k_2[\text{SO}_4^{2-}]^2 + k_3[D]}.$$

Bajo la misma aproximación de estado estacionario, la velocidad neta de desaparición del peroxodisulfato es igual a esta velocidad.

4.1.3

A concentraciones muy altas de dioxano,

$$k_3[D] \gg k_2[\text{SO}_4^{2-}]^2,$$

por lo que

$$r \approx k_1[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}][\text{Ag}^+].$$

Esta expresión es de orden cero respecto al dioxano y de primer orden respecto al peroxodisulfato, en concordancia con los datos experimentales a concentración fija de catalizador. **A es verdadera.**

El coeficiente en esta ley límite derivada del mecanismo es k_1 . Sus unidades se deducen directamente de la ley de velocidad:

$$[k_1] = \frac{\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}}{(\text{mol dm}^{-3})^2} = \text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

Por tanto, **C es verdadera**. En cambio, el coeficiente utilizado en 4.1.1 a concentración fija de catalizador es $k_{\text{app}} = k_1[\text{Ag}^+]$, cuyas unidades son las del inverso del tiempo.

A concentraciones muy bajas de dioxano,

$$k_3[D] \ll k_2[\text{SO}_4^{2-}]^2,$$

y

$$r \approx \frac{k_1 k_3}{k_2} \frac{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}][\text{Ag}^+][D]}{[\text{SO}_4^{2-}]^2}.$$

Esto predice una dependencia de primer orden respecto al dioxano, por lo que **B es falsa**.

Las constantes de las etapas elementales tienen las unidades

$$[k_1] = [k_3] = \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}, \quad [k_2] = \text{dm}^6 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}.$$

En consecuencia, el coeficiente $k_1 k_3 / k_2$ de la ley mostrada para bajas concentraciones de dioxano tiene unidades de s^{-1} . Si la concentración de sulfato se mantiene fija y se incorpora a ese coeficiente, sus unidades pasan a ser $\text{dm}^6 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}$. Por tanto, **D es falsa** para la ley límite derivada del mecanismo con la concentración de plata explícita.

A y C

4.2.1

Escribimos k_0 para la constante de la vía no catalizada, que también aparece como k_0 en el enunciado. Sacando [LAS] como factor común se obtiene

$$k_{\text{obs}} = k_{\text{H}}[\text{H}^+] + k_0 + k_{\text{OH}}[\text{OH}^-].$$

Como

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{w}}}{[\text{H}^+]},$$

la expresión requerida es

$$k_{\text{obs}} = k_{\text{H}}[\text{H}^+] + k_0 + \frac{k_{\text{OH}}K_{\text{w}}}{[\text{H}^]}.$$

A pH fijo, las tres contribuciones son constantes, lo que da lugar a una desaparición de primer orden del LAS.

4.2.2

A pH 12, la rama alcalina ascendente indica una contribución elevada de la catálisis básica, por lo que $k_{\text{obs}} \neq k_0$: **A es falsa**.

A pH 5.0, la gráfica se sitúa en la meseta casi horizontal, donde predomina la hidrólisis no catalizada: **B es verdadera**.

Al aumentar el pH de 0.50 a 1.0, disminuyen $[\text{H}^+]$ y la contribución de la catálisis ácida. La gráfica muestra una constante de velocidad decreciente: **C es falsa**.

Al aumentar el pH de 10 a 12, aumentan $[\text{OH}^-]$ y la contribución de la catálisis básica: **D es verdadera**.

B y D

4.2.3

A 298.15 K, utilizamos

$$K_{\text{w}} = 1.0 \times 10^{-14} \text{mol}^2 \text{dm}^{-6}.$$

Las constantes de velocidad medidas son

$$\begin{aligned}
 k_{\text{obs}}(1.300) &= 10^{-3.886} = 1.30017 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}, \\
 k_{\text{obs}}(5.300) &= 10^{-4.000} = 1.00000 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}, \\
 k_{\text{obs}}(12.180) &= 10^{-1.726} = 1.87932 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}.
 \end{aligned}$$

A pH 5.300, la meseta da

$$k_0 \approx 1.00 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}.$$

A pH 1.300, la contribución del hidróxido es despreciable, pero debe conservarse la contribución de la vía no catalizada:

$$k_{\text{H}} \approx \frac{k_{\text{obs}} - k_0}{[\text{H}^+]}.$$

Por tanto,

$$\begin{aligned}
 k_{\text{H}} &\approx \frac{1.30017 \times 10^{-4} - 1.00000 \times 10^{-4}}{10^{-1.300}} \\
 &= 5.989 \times 10^{-4} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}.
 \end{aligned}$$

Así,

$$k_{\text{H}} \approx 5.99 \times 10^{-4} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}.$$

A pH 12.180,

$$[\text{OH}^-] = 10^{12.180-14.000} = 1.51356 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}.$$

La contribución de la catálisis ácida es despreciable, por lo que

$$\begin{aligned}
 k_{\text{OH}} &\approx \frac{k_{\text{obs}} - k_0}{[\text{OH}^-]} \\
 &= \frac{1.87932 \times 10^{-2} - 1.00000 \times 10^{-4}}{1.51356 \times 10^{-2}} \\
 &= 1.23505 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}.
 \end{aligned}$$

De ahí que

$$k_{\text{OH}} \approx 1.24 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}.$$

Al resolver simultáneamente las tres ecuaciones conservando todas las contribuciones, se obtienen los mismos resultados indicados.

4.3.1

La aspirina y su base conjugada están relacionadas por

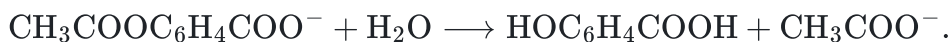


Por tanto,

$$\frac{[\text{acetilsalicilato}]}{[\text{aspirina}]} = 10^{\text{pH}-3.57}.$$

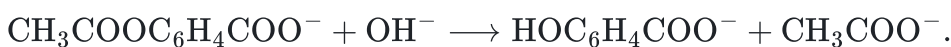
Por debajo del $\text{p}K_{\text{a}}$, predomina la aspirina neutra; por encima, el acetilsalicilato predomina cada vez más.

En la **región C–D**, el sustrato es principalmente acetilsalicilato y la velocidad es aproximadamente independiente del pH. Esto respalda la reacción V, su hidrólisis por el agua:



En la reacción IV interviene el hidronio, y esta produciría una disminución de la velocidad al aumentar el pH una vez que predominara el sustrato aniónico. Por tanto, **a es falsa y b es verdadera**.

En la **región D–E**, la velocidad aumenta pronunciadamente con el pH. El sustrato sigue siendo acetilsalicilato, mientras que la concentración de hidróxido aumenta. Esto respalda la reacción VI:



Por tanto, **c es verdadera**.

En la **región A–B**, la aspirina es principalmente neutra y la velocidad disminuye a medida que la disolución se vuelve menos ácida. Esto es característico de la reacción I, catalizada por ácido:



La reacción II, la hidrólisis de la aspirina neutra por el agua, daría una contribución aproximadamente independiente del pH en esta región. Por tanto, **d es falsa**.

Las tres ecuaciones de hidrólisis mostradas conservan los átomos y la carga.

b y c

4.3.2

Según el modelo estipulado, que solo incluye las reacciones I, II y III,

$$k_{\text{obs}} = k_{\text{H}}[\text{H}^+] + k_0 + \frac{k_{\text{OH}}K_{\text{w}}}{[\text{H}^+]}.$$

Sea $h = [\text{H}^+] > 0$. En el mínimo,

$$\frac{dk_{\text{obs}}}{dh} = k_{\text{H}} - \frac{k_{\text{OH}}K_{\text{w}}}{h^2} = 0.$$

Por tanto,

$$h_{\text{min}} = \sqrt{\frac{k_{\text{OH}}K_{\text{w}}}{k_{\text{H}}}}.$$

El punto estacionario es un mínimo porque

$$\frac{d^2k_{\text{obs}}}{dh^2} = \frac{2k_{\text{OH}}K_{\text{w}}}{h^3} > 0.$$

Sustituyendo se obtiene

$$\begin{aligned} h_{\text{min}} &= \sqrt{\frac{(3.18 \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ day}^{-1})(1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6})}{1.99 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ day}^{-1}}} \\ &= 3.9975 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

De ahí que

$$\text{pH}_{\text{min}} = -\log_{10}(3.9975 \times 10^{-3}) = 2.3982 \approx 2.40.$$

En este mínimo, las contribuciones de la catálisis ácida y de la catálisis básica son iguales. La constante k_0 modifica la velocidad mínima, pero no el pH al que se alcanza.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 5: Azul egipcio y azul chino

Hace 5500 años, en el antiguo Egipto, se aprendió por primera vez a sintetizar un pigmento azul. Hoy conocemos este pigmento como azul egipcio. Unos 2000 años después, en la antigua China, se utilizó ampliamente otro pigmento, que hoy se denomina azul chino. Los dos pigmentos tienen estructuras similares, pero distintas composiciones elementales.



Figurillas ushebti procedentes de la tumba de un faraón egipcio recubiertas de azul egipcio y un dispensador de jabón de azul chino vendido en Alibaba

El antiguo método de preparación de estos pigmentos puede reproducirse fácilmente en un laboratorio moderno.

Al considerar las cantidades, suponga que todos los compuestos de este problema son puros y que los rendimientos son cuantitativos.

Para preparar azul egipcio, se deben calentar 10.0 g del mineral **A** con 21.7 g de SiO_2 y 9.05 g del mineral **B** a 800 – 900°C durante un tiempo prolongado. Se desprenden 16.7 dm^3 de una mezcla de dos productos gaseosos (el volumen se mide a 850°C y a una presión de $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ (1.013 bar)). Como resultado, se obtuvieron 34.0 g del pigmento. No se forma ningún otro producto. Al enfriar la mezcla gaseosa, uno de sus componentes se condensa. Al seguir enfriando el gas restante hasta 0°C, el volumen gaseoso se reduce a 3.04 dm^3 .

5.1.1 Calcule la masa de la mezcla gaseosa formada al calentar **A** con **B** y SiO_2 .

5.1.2 Determine la composición cuantitativa de esta mezcla gaseosa.

Cuando se calientan 10.0 g del mineral **A** con 21.7 g de SiO_2 en ausencia de **B**, se forman 8.34 dm^3 de productos gaseosos a una temperatura de 850°C y una presión de $1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ (= 1.013 bar). El mineral **A** contiene un solo metal.

5.1.3 Calcule la masa molar y determine la fórmula del mineral **B**. Pista: es un sólido iónico insoluble en agua que no contiene agua de cristalización.

Para obtener **azul chino**, se deben emplear 17.8 g del mineral **C** en lugar del mineral **B** (manteniendo las mismas cantidades del mineral **A** y de SiO_2 que para el azul egipcio) y llevar a cabo la reacción a temperaturas más altas. Además del pigmento, se forman los mismos productos gaseosos, en las mismas cantidades, que en la preparación del azul egipcio.

5.1.4 Determine la fórmula del mineral **C**.

5.1.5 Determine las fórmulas del azul egipcio y del azul chino.

5.1.6 Determine la fórmula del mineral **A**.

El análisis elemental de algunas muestras de azul chino revela trazas de azufre. Esto llevó a concluir que esas muestras se habían sintetizado utilizando otro mineral común en lugar de **C**.

5.2.1 Proponga una fórmula para el mineral utilizado en lugar de **C**.

5.2.2 ¿Podría reducirse la temperatura de síntesis del azul chino si se utilizara este mineral en lugar de **C**?

Si durante la síntesis del azul chino empleamos una cantidad de sílice menor que en el proceso anterior, obtendremos un pigmento púrpura: el violeta chino. Se utilizó, en particular, para colorear los soldados del famoso ejército de terracota.



Ejército de terracota de Xian, China, y reconstrucción de su coloración original.

5.3 Escriba la fórmula de un compuesto binario que se forma en las condiciones necesarias para obtener violeta chino y que es responsable del cambio de color.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- 5.1.1: $m_{\text{gas}} = \boxed{6.75 \text{ g}}$.
- 5.1.2: Dióxido de carbono, CO_2 , $\text{O}=\text{C}=\text{O}$, y vapor de agua, H_2O , o. Sus cantidades son aproximadamente 0.136 mol y 0.0456 mol, respectivamente: alrededor de **75 mol% de dióxido de carbono y 25 mol% de agua**, o una proporción molar de 3 : 1.
- 5.1.3: $\boxed{\text{B} = \text{CaCO}_3}$, carbonato de calcio; $M_B \approx \boxed{1.00 \times 10^2 \text{ g mol}^{-1}}$.
- 5.1.4: $\boxed{\text{C} = \text{BaCO}_3}$, carbonato de bario, el mineral witherita.
- 5.1.5: Azul egipcio: $\boxed{\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}}$. Azul chino: $\boxed{\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}}$.
- 5.1.6: $\boxed{\text{A} = \text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2}$, malaquita, hidroxicarbonato de cobre(II).
- 5.2.1: $\boxed{\text{BaSO}_4}$, sulfato de bario, el mineral barita.

- **5.2.2: No.** La barita es más resistente térmicamente que el carbonato de bario; la síntesis directa requeriría un calentamiento más intenso.
- **5.3:** Cu_2O , óxido de cobre(I), una fase binaria roja.

Solución

Los minerales y los pigmentos son sólidos cristalinos de estructura extendida, en lugar de moléculas discretas. Los SMILES de los iones que aparecen a continuación especifican los constituyentes iónicos individuales; no describen las redes cristalinas ni las geometrías de coordinación metal–oxígeno.

Utilizamos la ecuación de los gases ideales con

$$R = 8.314 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad T_{\text{hot}} = 1123.15 \text{ K}, \quad T_{\text{cold}} = 273.15 \text{ K}.$$

5.1.1 — Masa de la mezcla gaseosa

Como el pigmento y los dos gases son los únicos productos, la conservación de la masa da

$$\begin{aligned} m_{\text{gas}} &= m_A + m_{\text{SiO}_2} + m_B - m_{\text{pigmento}} \\ &= 10.0 + 21.7 + 9.05 - 34.0 \\ &= \boxed{6.75 \text{ g}}. \end{aligned}$$

5.1.2 — Identidad y composición cuantitativa de los gases

A 850°C, ambos productos son gaseosos:

$$n_{\text{total}} = \frac{pV}{RT} = \frac{(1.013 \times 10^5)(16.7 \times 10^{-3})}{(8.314)(1123.15)} = 0.18117 \text{ mol}.$$

Suponiendo que la presión a 0°C no cambia, la cantidad de gas que queda tras la condensación es

$$n_{\text{remaining}} = \frac{(1.013 \times 10^5)(3.04 \times 10^{-3})}{(8.314)(273.15)} = 0.13560 \text{ mol}.$$

Por tanto, la cantidad inicial del componente condensable era

$$n_{\text{condensable}} = 0.18117 - 0.13560 = 0.04556 \text{ mol}.$$

El agua es el producto condensable esperado al calentar un mineral hidroxilado o hidratado. Al identificar este componente como agua, H_2O , se obtiene la masa molar del gas restante:

$$M_{\text{remaining}} = \frac{6.75 - (0.04556)(18.015)}{0.13560} = 43.7 \text{ g mol}^{-1}.$$

Esto permite identificar el dióxido de carbono, cuya masa molar es aproximadamente 44.01 g mol^{-1} .

Componente	Cantidad obtenida a partir de los volúmenes gaseosos	Fracción molar
Dióxido de carbono, CO_2 , $\text{O}=\text{C}=\text{O}$	0.136 mol	0.749
Vapor de agua, H_2O , o	0.0456 mol	0.251

En consecuencia,

$$\boxed{n(\text{CO}_2) : n(\text{H}_2\text{O}) \simeq 3 : 1}.$$

Las masas correspondientes calculadas a partir de los volúmenes gaseosos son aproximadamente 5.97 g y 0.821 g. Su suma, 6.79 g, difiere ligeramente del resultado gravimétrico de 6.75 g, lo que es compatible con el redondeo de las medidas proporcionadas.

5.1.3 — Masa molar y fórmula del mineral B

La cantidad de gas desprendido únicamente a partir de **A** es

$$n_{\text{gas},A} = \frac{(1.013 \times 10^5)(8.34 \times 10^{-3})}{(8.314)(1123.15)} = 0.090475 \text{ mol.}$$

Por tanto, la contribución de **B** es

$$n_{\text{gas},B} = 0.181167 - 0.090475 = 0.090692 \text{ mol.}$$

Esta cantidad supera el contenido total de agua de la mezcla, por lo que **B** no puede ser un hidróxido simple cuyo único producto gaseoso de descomposición sea agua. Un carbonato anhidro que desprenda dióxido de carbono es el candidato natural.

Para un mol de gas por mol de carbonato,

$$M_B = \frac{9.05}{0.090692} = 99.8 \text{ g mol}^{-1}.$$

El grupo carbonato aporta aproximadamente 60.01 g mol^{-1} , lo que deja

$$99.8 - 60.01 = 39.8 \text{ g mol}^{-1}$$

para el metal. Esto coincide con el calcio, 40.08 g mol^{-1} .

Por tanto,

$$\boxed{\mathbf{B} = \text{CaCO}_3}, \quad M(\text{CaCO}_3) = 100.09 \text{ g mol}^{-1}.$$

La descomposición que forma el óxido es



El carbonato de calcio es insoluble en agua y no requiere agua de cristalización, de acuerdo con la pista. Sus iones constituyentes son el ion calcio, Ca^{2+} , $[\text{Ca}^{+2}]$, y el ion carbonato, CO_3^{2-} , $[\text{O}-]\text{C}(=\text{O})[\text{O}-]$.

5.1.4 — Fórmula del mineral C

La sustitución de **B** por **C** no modifica ninguna de las dos cantidades de gas. Por tanto, el carbonato correspondiente aporta el mismo número de moles de dióxido de carbono.

Utilizando la composición identificada de **B**,

$$n_B = \frac{9.05}{100.09} = 0.09042 \text{ mol.}$$

Así,

$$M_C = \frac{17.8}{0.09042} = 196.9 \text{ g mol}^{-1}.$$

Al restar la contribución del carbonato se obtiene

$$196.9 - 60.01 = 136.9 \text{ g mol}^{-1},$$

lo que coincide con el bario, $137.33 \text{ g mol}^{-1}$, dentro de la precisión de los datos.

Por tanto,



carbonato de bario, o witherita. Su masa molar tabulada es aproximadamente $197.34 \text{ g mol}^{-1}$.

La reacción correspondiente de formación del óxido es



El ion bario, Ba^{2+} , tiene el SMILES $[Ba+2]$.

5.1.5 — Fórmulas de los dos pigmentos azules

Las cantidades de calcio y silicio en el azul egipcio son

$$n(Ca) = 0.09042 \text{ mol}, \quad n(Si) = \frac{21.7}{60.09} = 0.3611 \text{ mol}.$$

Por tanto,

$$n(Si) : n(Ca) \simeq 4 : 1.$$

El color azul sugiere que el metal restante es cobre(II). Comprobamos esta identificación expresando la composición del pigmento en cantidades equivalentes de óxidos.

La cantidad equivalente de óxido de calcio tiene una masa de

$$m(CaO) = (0.09042)(56.08) = 5.07 \text{ g}.$$

Por tanto, la cantidad equivalente del óxido restante tiene una masa de

$$m_{\text{remaining oxide}} = 34.0 - 21.7 - 5.07 = 7.23 \text{ g}.$$

Si se trata de óxido de cobre(II),

$$n(CuO) = \frac{7.23}{79.55} = 0.0909 \text{ mol}.$$

Así,

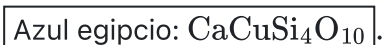
$$n(Ca) : n(Cu) : n(Si) = 0.09042 : 0.0909 : 0.3611 \simeq 1 : 1 : 4.$$

El calcio y el cobre son ambos divalentes, mientras que el silicio tiene un estado de oxidación de +4.

Por tanto, el balance de cargas requiere diez átomos de oxígeno:

$$2 + 2 + 4(4) - 2N_O = 0 \implies N_O = 10.$$

En consecuencia,



Al sustituir el calcio por la misma cantidad molar de bario se obtiene



Las ecuaciones de formación a partir de los óxidos componentes son



El ion cobre(II), Cu^{2+} , tiene el SMILES $[Cu+2]$; el ion óxido, O^{2-} , tiene el SMILES $[O-2]$. Estas representaciones de iones aislados no codifican las estructuras extendidas de los silicatos.

5.1.6 — Fórmula del mineral A

El dióxido de carbono atribuible a **A** es

$$n(\text{CO}_2)_A = 0.13560 - 0.09042 = 0.04518 \text{ mol.}$$

Toda el agua procede de **A**:

$$n(\text{H}_2\text{O})_A = 0.04556 \text{ mol.}$$

Estas cantidades son aproximadamente iguales. La cantidad de cobre es aproximadamente el doble de cualquiera de ellas:

$$n(\text{Cu}) : n(\text{CO}_2)_A : n(\text{H}_2\text{O})_A \simeq 2 : 1 : 1.$$

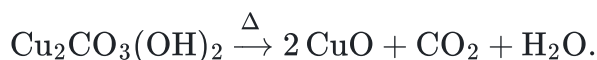
Esto corresponde a dos iones cobre(II), un ion carbonato y dos iones hidróxido por unidad fórmula:



el mineral **malaquita**.

El ion hidróxido, OH^- , tiene el SMILES $[\text{OH-}]$.

Su descomposición es



Se obtienen dos moles de productos gaseosos por mol de malaquita. Por tanto, el experimento independiente da

$$n_A = \frac{0.090475}{2} = 0.045237 \text{ mol,}$$

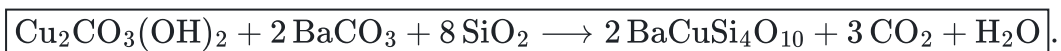
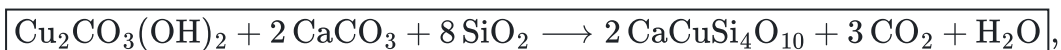
y

$$M_A = \frac{10.0}{0.045237} = 221.1 \text{ g mol}^{-1}.$$

Esto concuerda con

$$M(\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2) = 2(63.55) + 60.01 + 2(17.008) = 221.13 \text{ g mol}^{-1}.$$

Las ecuaciones completas y ajustadas de las síntesis son



Ambas reproducen directamente la proporción de dióxido de carbono a agua de 3 : 1.

5.2.1 — Mineral que contiene azufre

El mineral sustituto debe aportar bario y contener azufre. El mineral común que satisface estos requisitos es la **barita**, sulfato de bario:



Su anión es el sulfato, SO_4^{2-} , con el SMILES $[\text{O-}]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O-}]$. La presencia de material residual que contenga sulfato puede explicar las trazas de azufre en las muestras del pigmento.

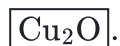
5.2.2 — Efecto sobre la temperatura de síntesis

No, para la síntesis térmica directa descrita.

El sulfato de bario es más resistente térmicamente que el carbonato de bario. Sustituir el carbonato por sulfato dificulta la conversión en el pigmento de silicato de bario y exige un calentamiento más intenso, en lugar de una temperatura de síntesis más baja.

5.3 — Compuesto binario asociado al color violeta

El compuesto binario que se deduce es el **óxido de cobre(I)**:



A una temperatura suficientemente alta, el óxido de cobre(II) puede desprender oxígeno:



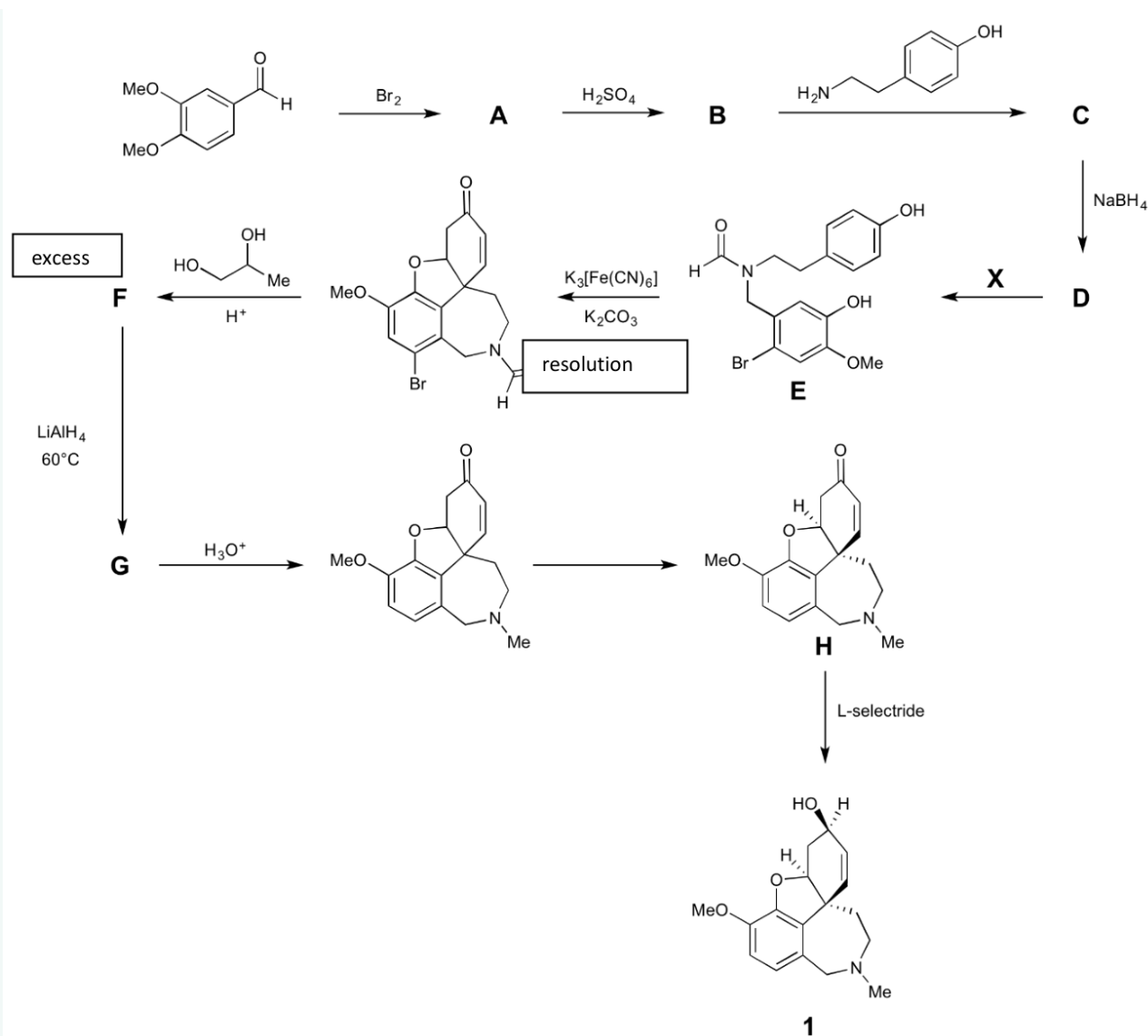
Al haber menos sílice disponible para incorporar el cobre a la fase de silicato, se hace posible la formación de una fase separada de óxido de cobre. El óxido de cobre(I) es rojo; su presencia junto a una fase azul puede contribuir a una apariencia violeta o púrpura.

El ion cobre(I), Cu^+ , tiene el SMILES $[\text{Cu}^+]$. El oxígeno molecular, O_2 , tiene el SMILES $\text{O}=\text{O}$; esta notación de conectividad no especifica su estado fundamental de espín triplete.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 6: Síntesis de galantamina

Aunque actualmente no se conoce ninguna cura para la enfermedad de Alzheimer, existen medicamentos para tratar este trastorno neurodegenerativo. Entre ellos se encuentran los inhibidores de la acetilcolinesterasa, de los que la galantamina **1** es un ejemplo. Esta molécula puede aislarse de la campanilla de invierno del Cáucaso, una planta originaria de Georgia; sin embargo, las grandes cantidades necesarias para el tratamiento requieren una ruta sintética. A continuación se muestra la ruta utilizada para preparar galantamina industrialmente.



Notas sobre la síntesis:

- La RMN de ^1H de **A** indica 2 protones aromáticos en disposición *para*.
- **C** es lábil en medio acuoso, por lo que no se aísla, sino que se hace reaccionar inmediatamente con NaBH_4 para convertirlo en **D**.

6.1.1 Proponga estructuras para **A**, **B**, **C**, **D**, **F**, y **G**. Ninguna de las reacciones, excepto la transformación final con L-selectride, es estereoselectiva. Por tanto, no es necesario indicar la estereoquímica en sus respuestas.

6.1.2 Dé la fórmula de un posible reactivo, **X**, para convertir el compuesto **D** en **E**.

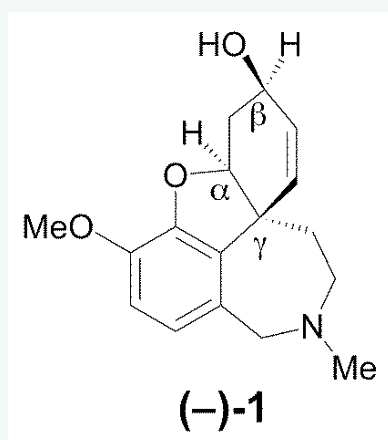
La rotación óptica del material obtenido por resolución fue de $-400^\circ \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$, mientras que la del compuesto enantioméricamente puro es de $-415^\circ \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$ cuando se mide en las mismas condiciones. Puede suponer que la única impureza óptica es el otro enantiómero.

Una forma de describir la pureza óptica es el exceso enantiomérico (*ee*). Se define como la diferencia entre los porcentajes de los enantiómeros en una mezcla. Por ejemplo, en una mezcla de 70% de *R* y 30% de *S*, el *ee* es del 40%.

6.2.1 ¿Cuál es el exceso enantiomérico del compuesto resuelto preparado mediante la ruta industrial?

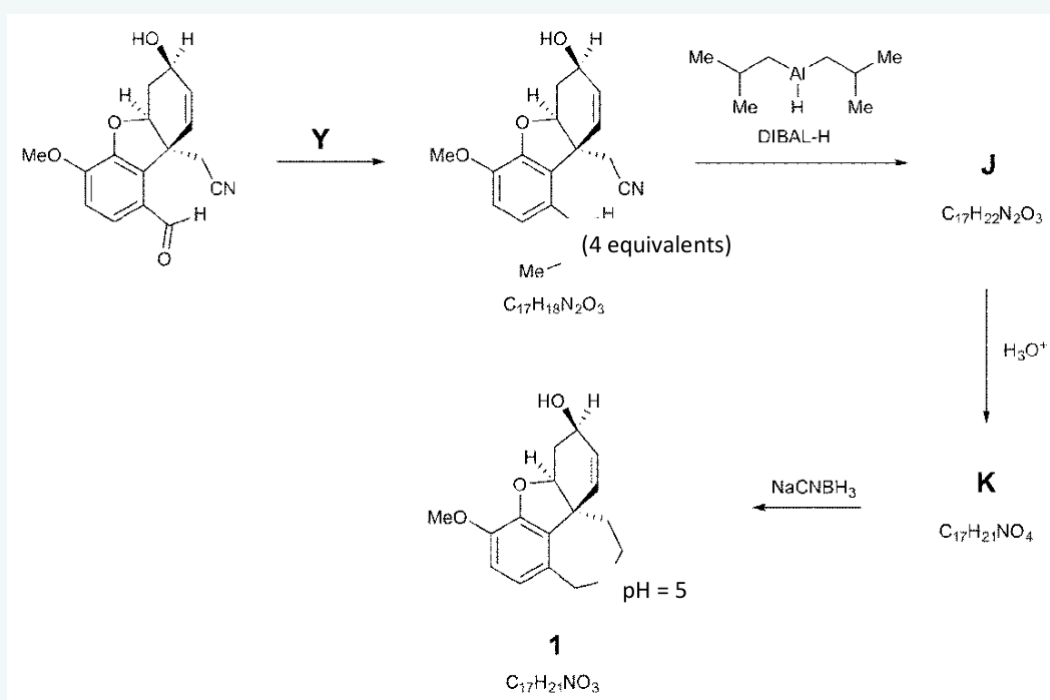
L-selectride es un reactivo comercial que lleva a cabo la reacción final de forma estereoselectiva.

6.2.2 Asigne la configuración *R* o *S* a los estereocentros señalados (α , β , γ) en **(-)-1**.



6.2.3 Dé la fórmula de un reactivo que lleve a cabo la misma reacción que L-selectride, convirtiendo **H** en **1**. No es necesario tener en cuenta la estereoselectividad.

En una ruta alternativa hacia la galantamina, el anillo de siete miembros es el último en formarse.



6.3.1 Dé la fórmula del compuesto **Y** para llevar a cabo el primer paso de la ruta.

6.3.2 Proponga estructuras para **J** y **K**.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

Los nombres de los intermedios policíclicos sin nombre que aparecen a continuación son descriptivos; sus SMILES especifican las estructuras completas.

- 6.1.1

Compuesto	Identificación	SMILES
A	2-Bromo-4,5-dimetoxibenzaldehído	<chem>COc1cc(Br)c(C=O)cc1OC</chem>
B	2-Bromo-5-hidroxi-4-metoxibenzaldehído	<chem>COc1cc(Br)c(C=O)cc1O</chem>
C	N-(2-Bromo-5-hidroxi-4-metoxibenciliden)-2-(4-hidroxifenil)etan-1-amina; la base de Schiff de B y la tiramina	<chem>COc1cc(Br)c(C=NCCc2ccc(O)cc2)cc1O</chem>
D	N-(2-Bromo-5-hidroxi-4-metoxibencil)-2-(4-hidroxifenil)etan-1-amina	<chem>COc1cc(Br)c(CNCCc2ccc(O)cc2)cc1O</chem>
F	Cetal de propano-1,2-diol de la cetona N-formilada bromada representada	<chem>COc1cc(Br)c2CN(C=O)CCC34C=CC5(OCC(C)O5)CC3Oc1c24</chem>
G	Cetal de propano-1,2-diol de la narwedina: el análogo N-metilado y desbromado de F	<chem>COc1ccc2CN(C)CCC34C=CC5(OCC(C)O5)CC3Oc1c24</chem>

- 6.1.2 Un X adecuado es el **formiato de etilo**, HCOOC2H5, CCOC=O, con calentamiento.

- 6.2.1

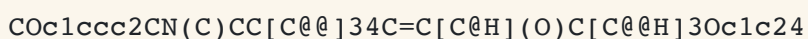
$$ee = 96.4\%$$

a favor del enantiómero levógiro.

- 6.2.2

$$\alpha = S, \quad \beta = R, \quad \gamma = S.$$

(-)-Galantamina, con estas configuraciones:

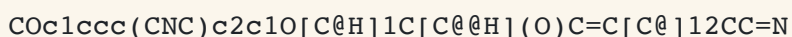


- 6.2.3 Borohidruro de sodio, NaBH4, [Na+].[BH4-].

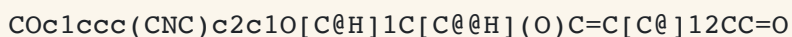
- 6.3.1 Y es metilamina, CH3NH2, CN.

• 6.3.2

J — aminoimina tricíclica, $C_{17}H_{22}N_2O_3$: el sustituyente aromático es metilaminometilo y el sustituyente en γ es 2-iminoetilo.



K — aminoaldehído tricíclico, $C_{17}H_{21}NO_4$: el sustituyente aromático sigue siendo metilaminometilo y el sustituyente en γ es 2-oxoetilo.



Solución

Las reducciones con hidruro que aparecen a continuación se escriben como ecuaciones netas ajustadas de la transformación orgánica, incluida la protonación durante el tratamiento posterior a la reacción. Un equivalente de hidruro se representa mediante H^- , $[H^-]$, y un protón mediante H^+ , $[H^+]$.

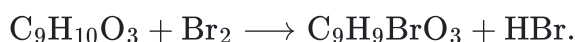
6.1.1 — Identificación de A, B, C, D, F y G

A: bromación aromática. El compuesto de partida es el **veratraldehído**, o 3,4-dimetoxibenzaldehído, COc1ccc(C=O)cc1OC.

Si se numera el anillo de partida asignando la posición 1 al carbono que porta el grupo aldehído y las posiciones 3 y 4 a los grupos metoxi, sus hidrógenos aromáticos ocupan las posiciones 2, 5 y 6. Los hidrógenos de las posiciones 2 y 5 están en posición para entre sí. Por tanto, la bromación debe sustituir el hidrógeno de la posición 6.

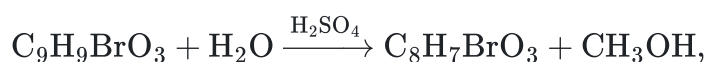
Al reenumerar el producto para dar a los sustituyentes los localizadores más bajos, se obtiene el **2-bromo-4,5-dimetoxibenzaldehído, A**. Sus hidrógenos aromáticos restantes están en las posiciones 3 y 6, de nuevo en posición para entre sí.

El bromo, Br_2 , da bromuro de hidrógeno, Br , como subproducto de la sustitución:



B: O-desmetilación selectiva. El ácido sulfúrico, H_2SO_4 , OS(=O)(=O)O, escinde uno de los éteres aril metílicos. La estructura de **E** permite identificar cuál: con respecto al sustituyente bencilo, su hidroxilo fenólico está en posición meta y el grupo metoxi restante está en posición para.

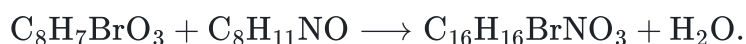
Así, **B** tiene un hidroxilo en la posición 5 y un metoxi en la posición 4. La ecuación neta tras el tratamiento acuoso es



donde el agua es O y el metanol es CO.

C: formación de la imina. El reactivo amínico es la **tiramina**, 2-(4-hidroxifenil)etan-1-amina, NCCc1ccc(O)cc1.

Su grupo amino primario se condensa con el aldehído de **B**, eliminando agua y formando la base de Schiff **C**:



El nuevo enlace es el de una imina entre el carbono que formaba parte del aldehído y el nitrógeno de la tiramina. La formación de iminas es reversible en agua, lo que explica por qué **C** no se aísla.

D: reducción de la imina. El borohidruro de sodio transfiere hidruro al carbono de la imina; la protonación da la amina secundaria **D**:



Por tanto, el carbono procedente del aldehído se convierte en un metileno bencílico unido al nitrógeno.

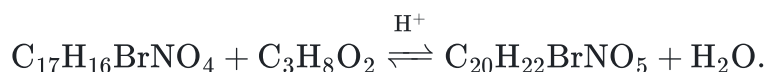
F: protección de la cetona cíclica. La ciclación oxidativa de **E** indicada produce la **cetona tetracíclica N-formilada bromada**:



Su fórmula es $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{BrNO}_4$. La semirreacción de oxidación orgánica es



El diol mostrado es el **propano-1,2-diol**, $\text{CC}(\text{O})\text{CO}$. Bajo catálisis ácida, sus dos grupos hidroxilo reaccionan con la cetona cíclica para formar **F**:



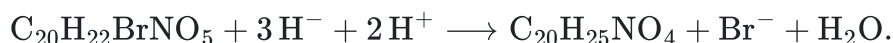
Para dibujar **F**, conserve todo el esqueleto representado, incluidos el bromo y el grupo N-formilo, y sustituya la cetona por un cetal cíclico. El carbono que formaba parte del carbonilo se une a ambos oxígenos del diol, formando un **anillo de 4-metil-1,3-dioxolano** de cinco miembros. Este anillo comparte únicamente el antiguo carbono carbonílico con el anillo de seis miembros: se trata de un cetal espiránico.

G: reducción de la amida y desbromación. Un exceso de **hidruro de litio y aluminio**, LiAlH_4 , $[\text{Li}^+] \cdot [\text{AlH}_4^-]$, a la temperatura indicada provoca dos cambios:

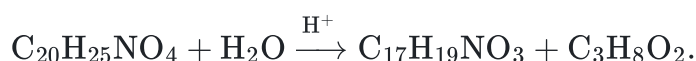
1. El grupo N-formilo se convierte en N-metilo; se conserva el carbono del formilo.
2. El bromo arílico se sustituye por hidrógeno.

El cetal protege la cetona cíclica durante estas reducciones. Así, **G** tiene el mismo cetal que **F**, pero presenta un grupo N-metilo y carece de bromo.

La transformación neta ajustada, con bromuro $[\text{Br}^-]$ como producto que contiene el halógeno, es



El tratamiento ácido posterior hidroliza el cetal y regenera la **narwedina**, la cetona sin resolver que precede a **H**:



Esto también confirma que **G** ya debe estar desbromado y N-metilado.

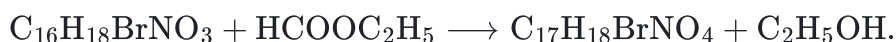
6.1.2 — Reactivo X

Al comparar **D** y **E**, se observa que la amina secundaria ha adquirido un grupo formilo.

E es la **N-(2-bromo-5-hidroxi-4-metoxibencil)-N-[2-(4-hidroxifenil)etil]formamida**:



Un reactivo adecuado es el **formiato de etilo**, HCOOC_2H_5 , CCOC=O . El calentamiento con la amina secundaria da la formamida mediante sustitución nucleófila acílica y libera **etanol**, CCO :



6.2.1 — Exceso enantiomérico

Los enantiómeros tienen rotaciones específicas iguales en magnitud y de signo opuesto en condiciones idénticas. Si x es la fracción molar del enantiómero levógiro,

$$[\alpha]_{\text{mix}} = x[\alpha]_{(-)} + (1 - x)[\alpha]_{(+)} = (2x - 1)[\alpha]_{(-)}.$$

Por tanto,

$$ee = \left| \frac{[\alpha]_{\text{mix}}}{[\alpha]_{\text{pure}}} \right| \times 100\% = \frac{400^\circ \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}}{415^\circ \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}} \times 100\% = \boxed{96.4\%}.$$

Las proporciones correspondientes de los enantiómeros son

$$x_{(-)} = \frac{1 + 400/415}{2} = 0.98193, \quad x_{(+)} = \frac{1 - 400/415}{2} = 0.01807.$$

Así, el material contiene aproximadamente **98.2% de enantiómero levógiro y 1.8% de enantiómero dextrógiro**.

6.2.2 — Configuraciones absolutas

Aplique las reglas de Cahn–Ingold–Prelog, incluidos los átomos duplicados al comparar enlaces dobles y enlaces aromáticos.

Centro	Prioridades, de mayor a menor	Configuración
α	Oxígeno del éter; carbono γ ; metileno que conduce hacia β ; hidrógeno	<i>S</i>
β	Oxígeno del hidroxilo; carbono alquenílico; metileno saturado que conduce hacia α ; hidrógeno	<i>R</i>
γ	Carbono α unido a oxígeno; carbono aromático; carbono alquenílico; metileno que conduce hacia el nitrógeno	<i>S</i>

En α , el carbono γ tiene mayor prioridad que el metileno porque está unido a tres carbonos, mientras que el metileno está unido a un carbono y dos hidrógenos. Con el hidrógeno representado mediante un enlace discontinuo orientado hacia atrás, las prioridades $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ siguen el sentido antihorario: *S*.

En β , la ruta alquénica tiene mayor prioridad que la ruta del metileno saturado debido a la regla de los átomos duplicados para los dobles enlaces. Con el hidrógeno orientado hacia atrás, $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ sigue el sentido horario: *R*.

En γ , la ruta que contiene el carbono unido a oxígeno tiene la primera prioridad. La ruta aromática tiene mayor prioridad que la ruta alquénica, que a su vez tiene mayor prioridad que la cadena lateral saturada. La cadena lateral representada mediante un enlace discontinuo es el sustituyente de menor prioridad y apunta hacia atrás; $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ sigue el sentido antihorario: *S*.

Por tanto,

$$(\alpha, \beta, \gamma) = (S, R, S).$$

6.2.3 — Reactivo reductor alternativo

El **borohidruro de sodio**, NaBH_4 , $[\text{Na}^+] \cdot [\text{BH}_4^-]$, reduce la cetona a un alcohol alílico.

La cetona resuelta **H**, **(-)-narwedina**, es

COc1ccc2CN(C)CC[C@@]34C=CC(=O)C[C@H]3Oc1c24

La reducción neta es



El oxígeno del carbonilo se convierte en el oxígeno del alcohol, mientras que el doble enlace carbono-carbono permanece. Sin control estereoselectivo, la reducción no tiene por qué dar exclusivamente la configuración requerida en β , tal como permite el enunciado.

6.3.1 — Identificación de Y

El primer paso convierte un aldehído aromático en una **imina N-metilada**. Por tanto, **Y** es **metilamina**, CH3NH2, **CN**.

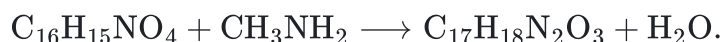
El **cianoaldehído tricíclico** de partida es

COc1ccc(C=O)c2c1O[C@H]1C[C@@H](O)C=C[C@]12CC#N

La **imina tricíclica N-metilada** resultante es

COc1ccc(C=NC)c2c1O[C@H]1C[C@@H](O)C=C[C@]12CC#N

Su formación es una condensación:



El nitrilo y los tres estereocentros existentes permanecen inalterados. No se especifica la geometría *E/Z* de la imina.

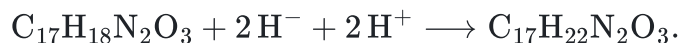
6.3.2 — Identificación de J y K

Formación de J. El **hidruro de diisobutilaluminio**, DIBAL-H, tiene la conectividad de unidad monomérica CC(C)C[AlH]CC(C)C, que corresponde al dibujo del reactivo.

Las estructuras y fórmulas orgánicas requieren dos reducciones:

- La imina N-metilada preformada se convierte en el grupo metilaminometilo de amina secundaria.
- El nitrilo se convierte en una imina primaria terminal.

Cada transformación añade dos átomos de hidrógeno al producto orgánico neutro. Así,



En consecuencia, **J** tiene un sustituyente metilaminometilo aromático y un sustituyente 2-iminoetilo en la cabeza de puente:

COc1ccc(CNC)c2c1O[C@H]1C[C@@H](O)C=C[C@]12CC=N

Esto representa la imina orgánica neutra especificada por la fórmula del enunciado; se omite la coordinación al aluminio.

Formación de K. La hidrólisis ácida convierte la imina terminal en un aldehído. **K** conserva los 17 átomos de carbono, pero contiene un solo nitrógeno. Esto permite identificar el nitrógeno perdido durante la hidrólisis como el de la imina terminal; el grupo N-metilo permanece en la molécula.

Escribiendo **K** en la forma neutra utilizada en el enunciado, la hidrólisis ajustada con **hidronio**, [OH3+], da **amonio**, [NH4+]:



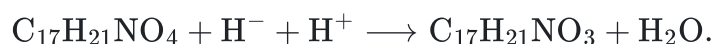
Así, **K** es



Para dibujarlo, conserve la estereoquímica y el núcleo tricíclico mostrados en el material de partida. Coloque un grupo metilaminometilo en la posición original del aldehído aromático y sustituya la cadena lateral cianometilo original por una cadena lateral 2-oxoetilo.

Cierre del anillo para formar galantamina. La amina secundaria de **K** ataca intramolecularmente a su aldehído. La formación de un ion iminio cíclico de siete miembros, seguida de la reducción con **cianoborohidruro de sodio**, NaCNBH_3 , $[\text{Na}^+][\text{BH}_3^-]\text{C}\equiv\text{N}$, da galantamina.

La aminación reductora neta es

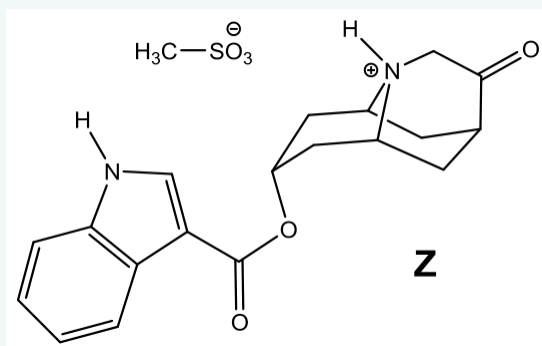


El carbono del aldehído se convierte en el metileno unido al nitrógeno en el anillo de siete miembros completado. Se conservan las configuraciones en α , β y γ .

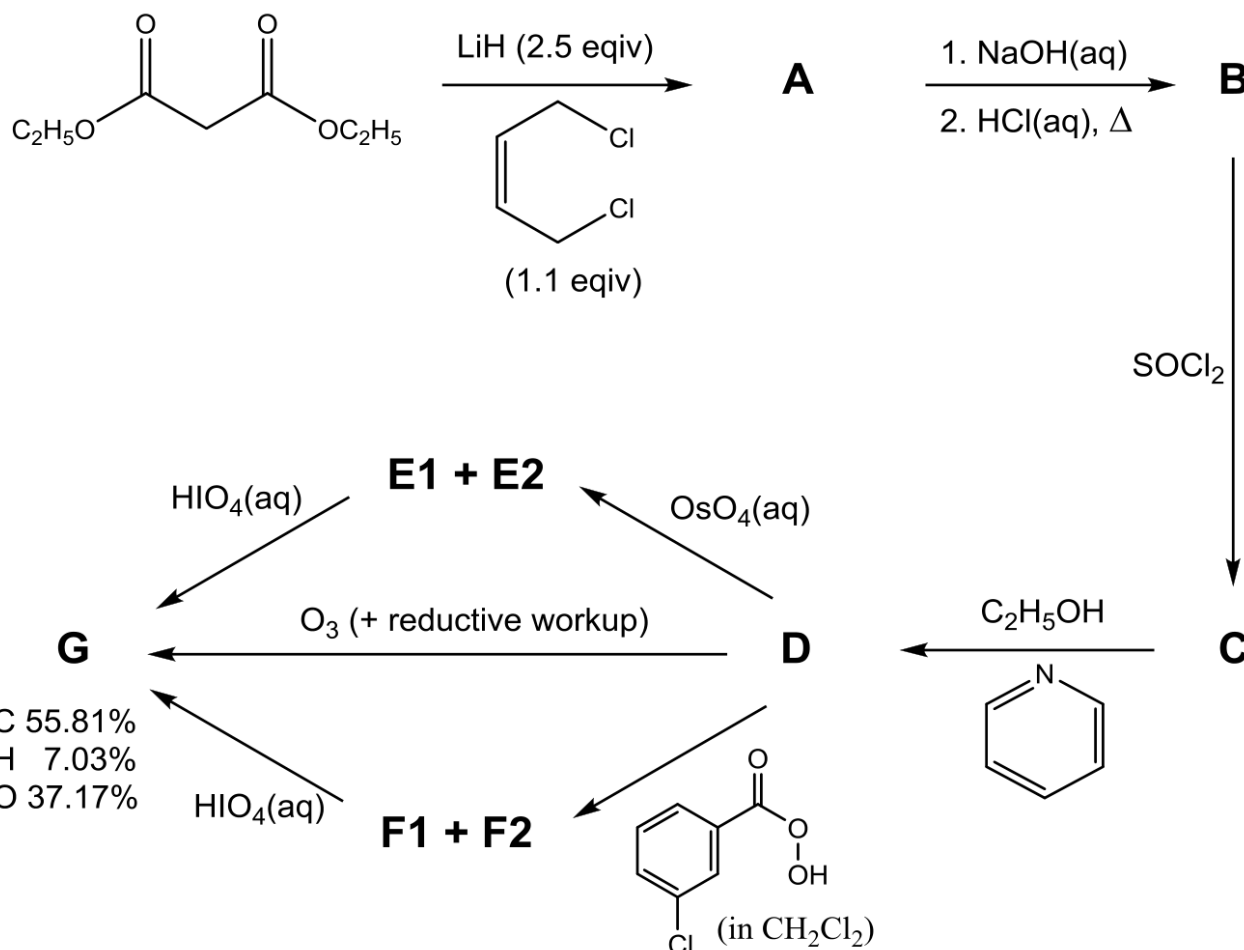
Los resultados se comprobaron con los resultados oficiales publicados por los organizadores.

Problema 7: Síntesis del mesilato de dolasetrón

Esta cuestión trata de la síntesis del *mesilato de dolasetrón*, **Z** (mostrado a la derecha), un fármaco comercializado con el nombre de *Anzemet* y utilizado para tratar las náuseas y los vómitos posoperatorios.



La síntesis comienza como se muestra a continuación.

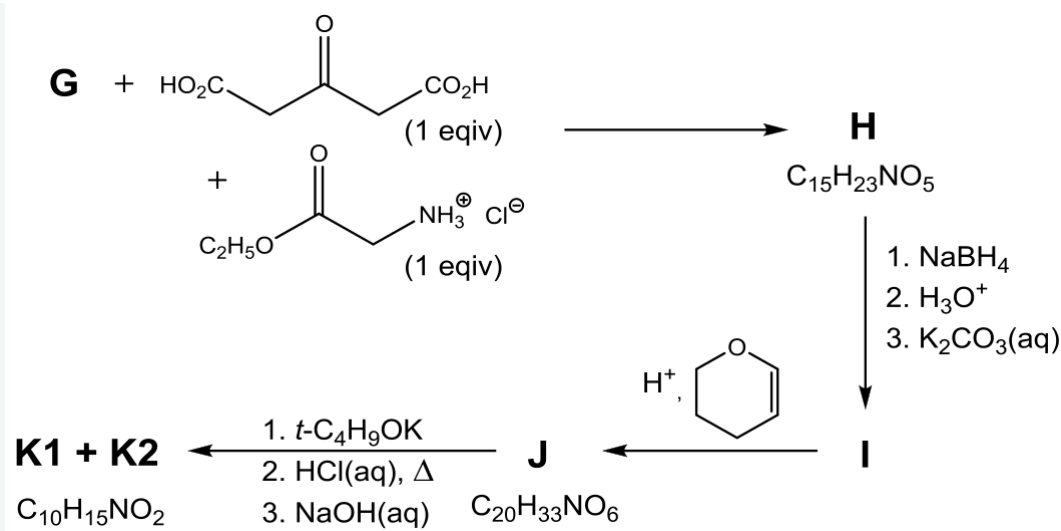


Primero se obtiene el compuesto cíclico **A**, que contiene únicamente C, H y O. El compuesto **G** es aquiral y puede prepararse directamente a partir de **D** utilizando ozono en condiciones reductoras, o a través de los estereoisómeros **E1** y **E2** utilizando OsO_4 , o a través de los estereoisómeros **F1** y **F2** utilizando el perácido mostrado.

7.1 Determine la fórmula empírica de **G** a partir de los porcentajes en masa indicados.

7.2 Indique las estructuras de **A**, **B**, **C**, **D**, **E1**, **E2**, **F1**, **F2** y **G**.

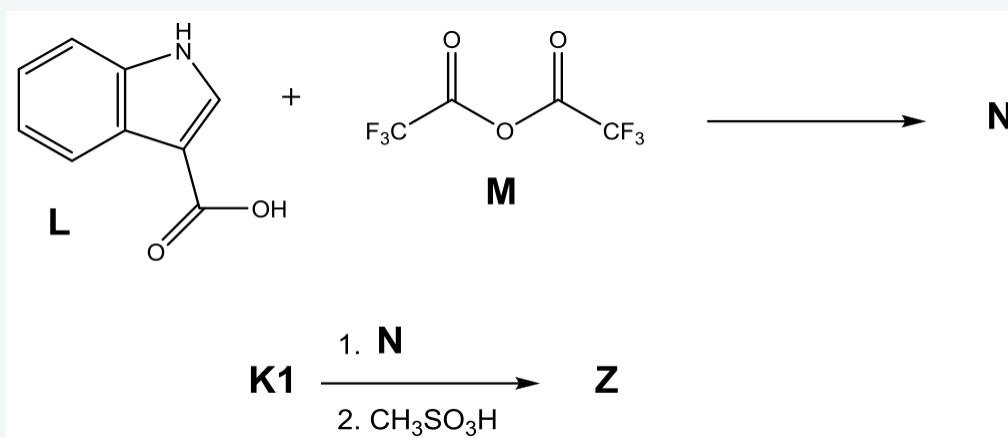
El compuesto **G** se utiliza en la siguiente etapa de la síntesis, en un medio tamponado, para formar **H** (como mezcla de dos diastereoisómeros aquirales). La reducción de **H** con NaBH_4 da el alcohol **I** (como mezcla de cuatro diastereoisómeros aquirales). **I** reacciona con dihidropirano acidificado para formar **J** (como mezcla de un número aún mayor de diastereoisómeros). A continuación, **J** se trata primero con la base *t*-butoxido y después se calienta a reflujo con ácido, antes de efectuar finalmente una extracción en condiciones débilmente básicas para obtener **K** como mezcla de dos diastereoisómeros, **K1** (producto mayoritario) y **K2** (producto minoritario). Estos pudieron separarse, y **K1** se utilizó en las etapas finales de la síntesis.



7.3.1 Indique las estructuras de **H**, **I**, y **J**. No es necesario mostrar los distintos diastereoisómeros formados.

7.3.2 Indique las estructuras de los diastereoisómeros **K1**, y **K2**.

En la etapa final de la síntesis, **L** y **M** reaccionan para formar el intermedio **N**. A continuación, **N** reacciona con **K1** para formar, tras la extracción, la amina neutra que da el compuesto objetivo al protonarse con $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$.



7.4 Indique la estructura de **N**.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- 7.1:** La fórmula empírica de **G** es $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$.
- 7.2:** Las estructuras se enumeran a continuación. Las etiquetas numéricas dentro de cada pareja **E** o **F** pueden intercambiarse.

Compuesto	Nombre y descripción estereoquímica	SMILES
A	Ciclopent-3-eno-1,1-dicarboxilato de dietilo	<chem>CCOC(=O)C1(C(=O)OCC)CC=CC1</chem>
B	Ácido ciclopent-3-eno-1-carboxílico	<chem>O=C(O)C1CC=CC1</chem>

Compuesto	Nombre y descripción estereoquímica	SMILES
C	Cloruro de ciclopent-3-eno-1-carbonilo	<chem>O=C(C1)C1CC=CC1</chem>
D	Ciclopent-3-eno-1-carboxilato de etilo	<chem>CCOC(=O)C1CC=CC1</chem>
E1	3,4-Dihidroxíciclopentano-1-carboxilato de etilo; ambos grupos OH y el sustituyente éster son mutuamente cis	<chem>CCOC(=O)[C@H]1C[C@H](O)[C@H](O)C1</chem>
E2	3,4-Dihidroxíciclopentano-1-carboxilato de etilo; los grupos OH son cis entre sí y ambos son trans respecto al sustituyente éster	<chem>CCOC(=O)[C@H]1C[C@H](O)[C@@H](O)C1</chem>
F1	6-Oxabiciclo[3.1.0]hexano-3-carboxilato de etilo; sustituyente éster syn respecto al puente de oxígeno del epóxido	<chem>CCOC(=O)[C@H]1C[C@H]2O[C@H]2C1</chem>
F2	6-Oxabiciclo[3.1.0]hexano-3-carboxilato de etilo; sustituyente éster anti respecto al puente de oxígeno del epóxido	<chem>CCOC(=O)[C@@H]1C[C@H]2O[C@H]2C1</chem>
G	2-(2-Oxoetil)-4-oxobutanoato de etilo	<chem>CCOC(=O)C(CC=O)CC=O</chem>

- **7.3.1:** Se omite la estereoquímica, tal como permite el enunciado.

Compuesto	Nombre	SMILES
H	9-(2-Etoxi-2-oxoetil)-7-oxo-9-azabicyclo[3.3.1]nonano-3-carboxilato de etilo	<chem>CCOC(=O)CN1C2CC(=O)CC1CC(C(=O)OCC)C2</chem>
I	9-(2-Etoxi-2-oxoetil)-7-hidroxi-9-azabicyclo[3.3.1]nonano-3-carboxilato de etilo	<chem>CCOC(=O)CN1C2CC(O)CC1CC(C(=O)OCC)C2</chem>
J	9-(2-Etoxi-2-oxoetil)-7-[(oxan-2-il)oxi]-9-azabicyclo[3.3.1]nonano-3-carboxilato de etilo: el éter THP de I	<chem>CCOC(=O)CN1C2CC(OC3OCCCC3)CC1CC(C(=O)OCC)C2</chem>

- **7.3.2:** Ambos productos son estereoisómeros de la **5-hidroxi-8-azatriciclo[5.3.1.0^{3,8}]undecan-10-ona**. «Anti» y «syn» se refieren a continuación al grupo OH respecto al puente de nitrógeno del esqueleto bicíclico original.

Compuesto	Configuración	SMILES
K1 , mayoritario	Isómero anti-OH ; su configuración en el centro que porta el alcohol coincide con la del centro que porta el éster en Z	<chem>O=C1C[N@@]2[C@@H]3C[C@@H](O)C[C@H]2C[C@H]1C3</chem>
K2 , minoritario	Isómero syn-OH ; el epímero de K1 en el centro que porta el alcohol	<chem>O=C1C[N@@]2[C@@H]3C[C@H](O)C[C@H]2C[C@H]1C3</chem>

- **7.4: N** es el **anhídrido mixto del ácido 1H-indol-3-carboxílico y el ácido trifluoroacético**:



Solución

Para las etapas redox cuyo tratamiento posterior completo no se especifica, las ecuaciones siguientes emplean reacciones orgánicas netas ajustadas. Aquí, [O] representa un equivalente de átomo de oxígeno y [H], un equivalente de átomo de hidrógeno.

7.1 — Fórmula empírica de G

Para una muestra de 100 g, utilizando las masas molares atómicas convencionales:

Elemento	Masa	Masa molar atómica	Cantidad de sustancia
Carbono	55.81 g	12.01 g mol ⁻¹	4.647 mol
Hidrógeno	7.03 g	1.008 g mol ⁻¹	6.97 mol
Oxígeno	37.17 g	16.00 g mol ⁻¹	2.323 mol

Al dividir por la menor cantidad de sustancia se obtiene

$$n_C : n_H : n_O = \frac{4.647}{2.323} : \frac{6.97}{2.323} : 1 \approx 2.00 : 3.00 : 1.00.$$

Por tanto,

$$\boxed{\text{Fórmula empírica de G} = C_2H_3O}.$$

La estructura molecular establecida a continuación tiene la fórmula C₈H₁₂O₄, cuatro veces esta fórmula empírica.

7.2 — Identificación de A–G

Formación de A. Los materiales de partida son el malonato de dietilo, CCOC(=O)CC(=O)OCC, y el (Z)-1,4-diclorobut-2-eno, C1C/C=C\CC1.

El hidruro de litio elimina un protón del grupo metileno situado entre los dos carbonilos de los ésteres. El nucleófilo carbonado resultante desplaza el cloruro de uno de los grupos clorometilo terminales. La desprotonación del protón restante del malonato permite una segunda sustitución, intramolecular, en el otro grupo clorometilo.

Por tanto, el carbono del malonato y la cadena de cuatro carbonos forman un **anillo de cinco miembros**, dando **A**. Ambos grupos éster permanecen unidos al mismo carbono del anillo.

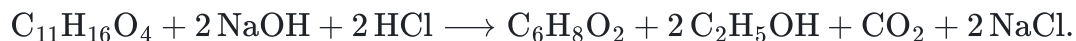
El balance estequiométrico es



Los 2.5 equivalentes de LiH suministrados superan los dos equivalentes necesarios para esta transformación neta.

De A a B. Ambos ésteres experimentan hidrólisis alcalina. La acidificación da ácido ciclopent-3-eno-1,1-dicarboxílico, O=C(O)C1(C(=O)O)CC=CC1. Este es un ácido malónico sustituido y pierde un grupo carboxilo al calentarse, dando **B**.

Combinando la hidrólisis, la acidificación y la descarboxilación:



De B a C. El cloruro de tionilo convierte el ácido carboxílico en su cloruro de acilo:

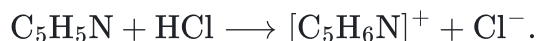


Así pues, **C** es el cloruro de ciclopent-3-eno-1-carbonilo.

De C a D. El etanol sustituye al cloruro en el carbono acílico, produciendo el éster etílico **D**:



La piridina, n1cccc1, capta el ácido liberado en forma de cloruro de piridinio, [Cl-].[nH+]1cccc1:



De D a E1 y E2. El tetróxido de osmio se adiciona al doble enlace del alqueno a través de un intermedio osmiato cíclico. La hidrólisis da una **dihidroxilación syn**: los dos grupos OH deben estar en la misma cara del anillo.

La adición por una u otra cara respecto al sustituyente éster da:

- **E1**: el sustituyente éster y ambos grupos OH en la misma cara;
- **E2**: ambos grupos OH en la cara opuesta al sustituyente éster.

Para representarlos, dibuje un anillo de ciclopentano con el éster en C1 y grupos OH en C3 y C4.

Represente los dos enlaces OH mediante cuñas del mismo tipo; utilice una cuña del mismo tipo para el éster en **E1** y una del tipo opuesto para el éster en **E2**. Ambos productos son aquirales.

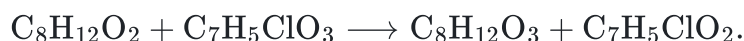
El balance orgánico neto es



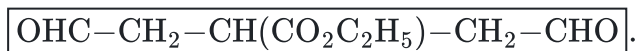
De D a F1 y F2. El perácido es el ácido 3-cloroperoxibenzoico, o mCPBA, O=C(OO)c1cccc(Cl)c1. En el medio de diclorometano indicado convierte el alqueno en un **epóxido**.

La transferencia de oxígeno desde las dos caras produce las dos configuraciones del epóxido de la tabla de respuestas. El puente de oxígeno del epóxido y el sustituyente éster son syn en **F1** y anti en **F2**.

El subproducto es el ácido 3-clorobenzoico, O=C(O)c1cccc(Cl)c1:



Formación de G. Cada carbono del alqueno en **D** porta un hidrógeno. Por tanto, la ozonólisis reductora convierte ambos en aldehídos. La escisión abre el anillo de cinco miembros y da



Este es **G**, el 2-(2-oxoetil)-4-oxobutanoato de etilo, CCOC(=O)C(CC=O)CC=O.

El carbono central tiene dos sustituyentes $-\text{CH}_2\text{CHO}$ idénticos, por lo que no es estereogénico; **G es aquiral**. Su fórmula es $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$, en concordancia con el apartado 7.1.

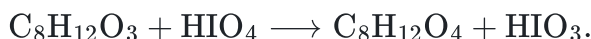
El balance orgánico neto de la ozonólisis es



El ácido peryódico rompe el enlace entre los dos carbonos que portan grupos hidroxilo de cualquiera de los isómeros **E**:



Los epóxidos **F1/F2** también experimentan escisión en ácido peryódico acuoso, con apertura del epóxido. Su balance global es



Así pues, las tres rutas dan el mismo dialdehído **G**.

7.3.1 — Estructuras y formación de H, I y J

Formación de H. Los otros reactivos son:

- Ácido 3-oxopentanoico, conocido comúnmente como ácido acetonadicarboxílico:
 $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{CC}(=\text{O})\text{CC}(=\text{O})\text{O};$
- Clorhidrato de glicinato de etilo: $\text{CCOC}(=\text{O})\text{C}[\text{NH}_3^+] \cdot [\text{Cl}^-].$

Se trata de una **síntesis de una aminocetona bicíclica de tipo Robinson–Schöpf**, que implica dos condensaciones de Mannich.

La conectividad puede seguirse de la siguiente manera:

1. El nitrógeno del glicinato de etilo se enlaza a ambos carbonos aldehídicos terminales de **G**.
2. Los dos carbonos metilénicos situados a ambos lados de la cetona del ácido acetonadicarboxílico forman enlaces carbono–carbono con esos mismos carbonos derivados de los aldehídos.
3. Ambos grupos ácido carboxílico del ácido acetonadicarboxílico se pierden en forma de CO_2 .
4. El nitrógeno conserva su sustituyente $-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, y el éster originalmente presente en **G** permanece intacto.

Las cabezas de puente resultantes están conectadas por tres caminos que contienen tres, tres y un átomos internos: el esqueleto de **9-azabicyclo[3.3.1]nonano** de **H**.

El balance global, escribiendo el equivalente de ácido por separado de su captación por el tampón, es



Esto reproduce la fórmula proporcionada, $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{NO}_5$.

Los dos diastereoisómeros aquirales difieren en la orientación del éster unido al anillo respecto al puente de nitrógeno.

De H a I. El borohidruro de sodio reduce la cetona del anillo a un alcohol secundario y conserva ambos ésteres:



Las dos configuraciones posibles del alcohol, combinadas con las dos configuraciones ya presentes en **H**, explican los cuatro diastereoisómeros aquirales de **I**.

El tratamiento posterior con ácido y carbonato da el aminoalcohol libre mostrado en la tabla de respuestas.

De I a J. La reacción catalizada por ácido con 3,4-dihidro-2H-pirano, $\text{C}_1=\text{COCCC}_1$, protege el alcohol en forma de **éter tetrahidropiranílico (THP)**.

El oxígeno del alcohol se enlaza al carbono adyacente al oxígeno del anillo del dihidropirano. Esto crea un carbono acetálico y estereoisómeros adicionales.

No se elimina ninguna molécula pequeña:



La fórmula resultante concuerda con la fórmula indicada para **J**.

7.3.2 — Formación y estereoquímica de K1 y K2

El *tert*-butóxido de potasio promueve una **condensación de Claisen intramolecular, o de Dieckmann**, entre los dos grupos éster.

La desprotonación del grupo $-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ unido al nitrógeno da un enolato. Su carbono ataca el carbonilo del éster unido al anillo bicíclico y se expulsa etóxido. El nuevo enlace carbono-carbono construye el tercer anillo.

Una representación del β -cetoéster resultante sin especificar la estereoquímica es:

5-[(Oxan-2-il)oxi]-10-oxo-8-azatriciclo[5.3.1.0^{3,8}]undecano-9-carboxilato de etilo,
O=C1C(C(=O)OCC)N2C3CC(OC4OCCCC4)CC2CC1C3.

Denominando **Q** a este intermedio transitorio, su balance orgánico en forma neutra tras la protonación es



El calentamiento posterior con ácido acuoso lleva a cabo tres transformaciones:

- Hidrólisis del éster etílico restante;
- Descarboxilación del β -cetoácido resultante;
- Eliminación del grupo protector THP, que regenera el alcohol.

La hidrólisis del THP libera formalmente 5-hidroxipentanal, $\text{O}=\text{CCCCO}$, que puede establecer un equilibrio con su hemiacetal cíclico. El balance combinado es



Por tanto, el balance orgánico global a partir de **J** es



La extracción en medio básico proporciona la amina terciaria neutra. La fórmula del producto,



coincide con la del enunciado.

La cetona de **K** procede de la condensación de los ésteres. El alcohol formado en la reducción anterior con borohidruro se conserva durante la protección y la desprotección, quedando dos configuraciones del alcohol:

- **K1**: OH anti respecto al puente de nitrógeno original;
- **K2**: OH syn respecto a ese puente.

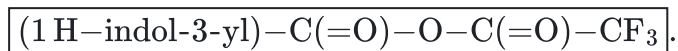
Para los dibujos solicitados, utilice la misma estructura tricíclica en jaula para ambos e invierta **únicamente el centro que porta el alcohol**. El dibujo del compuesto objetivo identifica **K1**: al sustituir el hidrógeno de su OH por el grupo indol-3-carbonilo se obtiene la orientación del éster mostrada en **Z**. Sus configuraciones precisas están codificadas en los SMILES de la tabla de respuestas.

7.4 — Estructura de N y finalización de la síntesis

L es el ácido 1H-indol-3-carboxílico, O=C(O)c1c[nH]c2ccccc12.

M es el anhídrido trifluoroacético, O=C(OC(=O)C(F)(F)F)C(F)(F)F.

El ácido carboxílico reacciona con el anhídrido para formar el **anhídrido mixto N** activado:

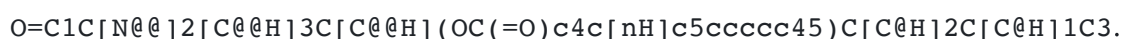


Su SMILES es O=C(OC(=O)C(F)(F)F)c1c[nH]c2ccccc12.

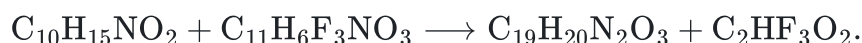
El subproducto es el ácido trifluoroacético, O=C(O)C(F)(F)F. La ecuación ajustada es



El oxígeno del alcohol de **K1** ataca el carbonilo acílico de **N** derivado del indol, y se desprende trifluoroacetato. Tras la extracción, se obtiene **dolasetrón** neutro:



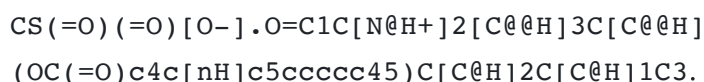
El balance neto de la esterificación es



Por último, el ácido metanosulfónico, CS(=O)(=O)O, protona la amina terciaria:



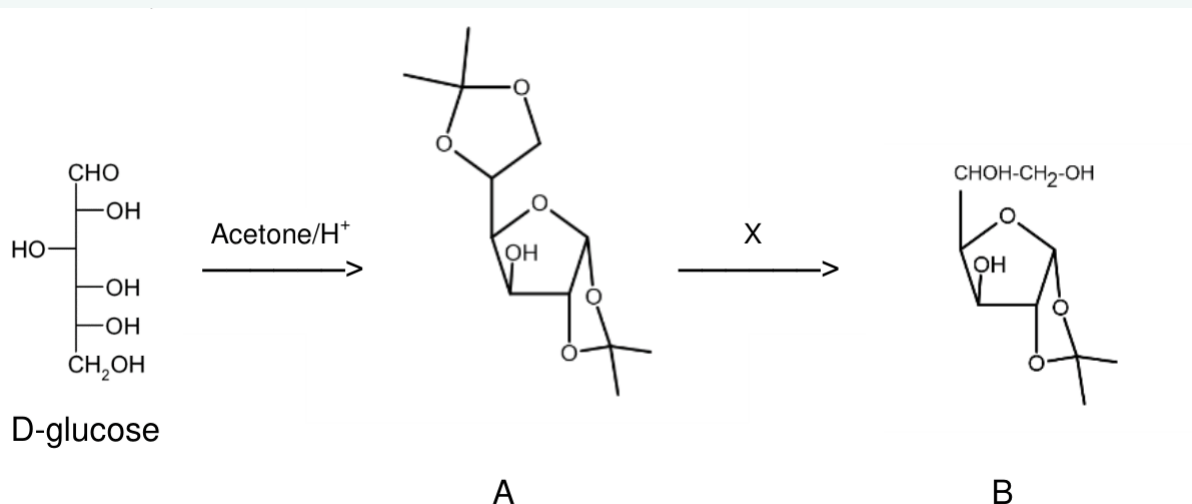
El producto es el **mesilato de dolasetrón, Z**:



Los resultados se comprobaron con los resultados oficiales publicados por los organizadores.

Problema 8: Derivados de azúcares a partir de D-glucosa

Un análogo de azúcar poco habitual, pero de relevancia biológica, puede prepararse a partir de D-glucosa de la siguiente manera. Al calentar una mezcla de D-glucosa y acetona con unas gotas de ácido concentrado, se forma un diacetónido **A**. A continuación, **A** puede hidrolizarse selectivamente para obtener **B**.



8.1.1 ¿Cuál de las siguientes afirmaciones es verdadera? (Marque las casillas correspondientes.)

- ☐ **A** es un isómero α .
- ☐ **A** no es ni α ni β .
- ☐ **A** es un isómero β .
- ☐ **A** es una mezcla de los isómeros α y β .

Indique las respuestas elegidas a las preguntas en la hoja de respuestas.

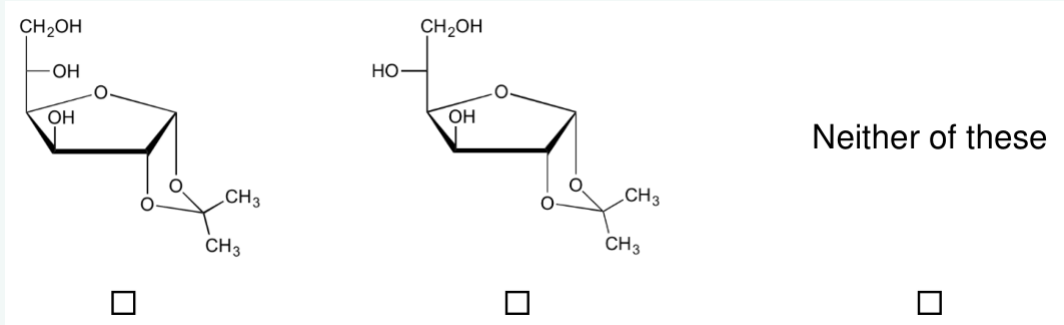
8.1.2 ¿Cuál de las siguientes afirmaciones es verdadera?

- ☐ Solo podemos obtener el producto **A** si utilizamos α -D-glucosa como material de partida.
- ☐ Solo podemos obtener el producto **A** si utilizamos β -D-glucosa como material de partida.
- ☐ Podemos obtener el producto **A** utilizando como material de partida tanto α -D-glucosa como β -D-glucosa.

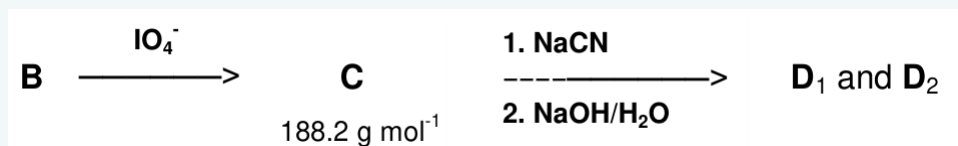
8.1.3 ¿Cuál de estos reactivos puede utilizarse como **X** para la hidrólisis selectiva de **A**?

- ☐ Ácido acético al 50%
- ☐ H_2SO_4 concentrado
- ☐ HCl en agua (6 mol dm^{-3})
- ☐ Disolución acuosa de NaOH (1 mol dm^{-3})
- ☐ HCl en ácido acético (6 mol dm^{-3})

8.1.4 ¿Cuál es la estructura estereoquímicamente correcta del compuesto **B**?



B se trata con metaperyodato de sodio para obtener **C**. A continuación, **C** se hace reaccionar con una disolución acuosa de NaCN y después se calienta con una disolución de NaOH al 10% para obtener una mezcla de dos compuestos diastereoméricos **D**₁ y **D**₂. Estos compuestos pueden separarse mediante cromatografía en columna.



La reacción de **D**₁ con LiAlH_4 , seguida de calentamiento con una disolución de HCl 1M, da el azúcar **F**, que es el producto de hidrólisis del polisacárido natural más abundante.

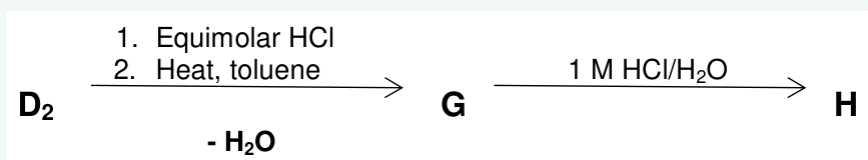


8.2.1 Dibuje las estructuras de **C**, **D₁**, **D₂**, **E** y **F**, incluyendo la información estereoquímica. Represente **F** como el isómero más estable que contiene un anillo de 6 miembros, utilizando el esqueleto del anillo. Indique con una línea ondulada si no se conoce la quiralidad absoluta en torno a un carbono.

8.2.2 La secuencia de reacciones desde la glucosa hasta **F** no parece útil. Sin embargo, en algunos casos, esta es la forma más económica de producir **F**. ¿En qué caso?

- ☐ Marque con ^{13}C en el carbono 6 de **F**
- ☐ Marque con ^{13}C en el carbono 5 de **F**
- ☐ Marque con ^{13}C en el carbono 1 de **F**
- ☐ Marque con ^{15}O en el OH glucosídico de **F**
- ☐ Síntesis de un isómero poco común de **F**

La neutralización de **D₂** con **HCl**, seguida de calentamiento en tolueno, provoca la deshidratación y la formación de **G**, que presenta una estructura tricíclica en disolventes anhidros. Al hervir **G** en una disolución de **HCl** ($c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$), se obtiene **H** ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_7$), un derivado natural de un azúcar que contiene un anillo de 6 miembros. **H** es una unidad constituyente de la heparina, un polisacárido anticoagulante producido por nuestro organismo.



8.3.1 Dibuje la estructura de **G**, incluyendo la estereoquímica.

Dibuje **H** como el isómero más estable que contiene un anillo de 6 miembros, utilizando el esqueleto del anillo. Indique con una línea ondulada si no se conoce la quiralidad absoluta en torno a un carbono.

8.3.2 ¿Cómo están fusionados entre sí los anillos de **G**?

- ☐ Ambas uniones son cis,
- ☐ una unión es cis y la otra trans,
- ☐ ambas uniones son trans.

8.3.3 ¿Cuáles de las siguientes afirmaciones son verdaderas para **H**? (Puede elegir más de una opción.)

- ☐ **H** es un azúcar reductor (reacciona con el reactivo de Fehling)
- ☐ **H** es un ácido aldárico (derivado dicarboxílico de una aldosa)
- ☐ **H** es un ácido aldónico (derivado α -carboxílico de una aldosa)
- ☐ **H** es un ácido urónico (derivado ω -carboxílico de una aldosa)
- ☐ **H** es una cetosa
- ☐ **H** es una lactona
- ☐ **H** es un azúcar D
- ☐ **H** es aquiral
- ☐ **H** es un compuesto meso

Respuestas

- **8.1.1: A es un isómero α . Es 1,2:5,6-di-O-isopropiliden- α -D-glucofuranosa.**
SMILES: CC1(C)O[C@H]2O[C@H]([C@H]3COC(C)(C)O3)[C@H](O)[C@H]2O1
- **8.1.2: Puede utilizarse tanto α -D-glucosa como β -D-glucosa.** Sus estructuras piranósicas son:
 - **α -D-glucopiranosas:** OC[C@H]1O[C@H](O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H]1O
 - **β -D-glucopiranosas:** OC[C@H]1O[C@@H](O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H]1O
- **8.1.3: Ácido acético acuoso al 50%,** CC(=O)O.
- **8.1.4: La segunda estructura, la central, con el hidroxilo de C5 dibujado a la izquierda. B es 1,2-O-isopropiliden- α -D-glucofuranosa.**
SMILES: CC1(C)O[C@H]2O[C@H]([C@H](O)CO)[C@H](O)[C@H]2O1
- **8.2.1:**
 - **C: 1,2-O-isopropiliden- α -D-xilo-pentodialdo-1,4-furanosa,** el azúcar protegido de cinco carbonos con un aldehído en C5.
SMILES: CC1(C)O[C@H]2O[C@H](C=O)[C@H](O)[C@H]2O1
 - **D₁: 1,2-O-isopropiliden- α -D-glucofuranuronato de sodio.**
SMILES: CC1(C)O[C@H]2O[C@H]([C@H](O)C(=O)[O-])[C@H](O)[C@H]2O1.[Na+]
 - **D₂: 1,2-O-isopropiliden- β -L-idofuranuronato de sodio,** el epímero en C5 de D₁.
SMILES: CC1(C)O[C@H]2O[C@H]([C@@H](O)C(=O)[O-])[C@H](O)[C@H]2O1.[Na+]
 - **E: 1,2-O-isopropiliden- α -D-glucofuranosa,** idéntica a B.
SMILES: CC1(C)O[C@H]2O[C@H]([C@H](O)CO)[C@H](O)[C@H]2O1
 - **F: D-glucopiranosas,** con un **enlace C1–OH ondulado**, porque la reacción permite el establecimiento del equilibrio anomérico.
SMILES, sin especificar el anómero: OC[C@H]1OC(O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H]1O
Su anómero predominante es la **β -D-glucopiranosas**, cuya conformación de silla más estable es ${}^4C_1$.
- **8.2.2: Marcaje con ${}^{13}\text{C}$ en el carbono 6 de F.** El producto es **[6- ${}^{13}\text{C}$]-D-glucosa.**
SMILES de la forma piranósica, sin especificar el anómero: O[13CH2][C@H]1OC(O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H]1O
- **8.3.1:**
 - **G: 1,2-O-isopropiliden- β -L-idofuranurono-6,3-lactona.**
SMILES: CC1(C)O[C@H]2O[C@H]3[C@H](OC(=O)[C@@H]3O)[C@H]2O1
 - **H: Ácido L-idurónico,** representado como **ácido L-idopiranurónico**, con un **enlace C1–OH ondulado**.
SMILES, sin especificar el anómero: O=C(O)[C@@H]1OC(O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H]1O
- **8.3.2: Ambas uniones son cis.**

- **8.3.3:** Seleccione:
- **H es un azúcar reductor.**
- **H es un ácido urónico.**

Solución

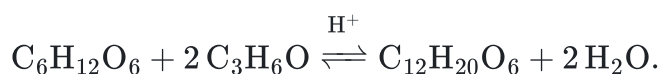
La numeración de los carbonos que se utiliza a continuación sigue la cadena de glucosa original: C1 es el carbono reductor y C6 es el carbono terminal. El C6 original se elimina posteriormente y se sustituye por el carbono aportado por el cianuro. Los SMILES anteriores especifican la conectividad molecular y la configuración; las conformaciones de silla y las convenciones de representación requeridas se describen a continuación.

8.1.1 — Configuración y formación de A

El producto contiene un anillo de glucofuranosa de cinco miembros y dos grupos protectores isopropilideno, que unen los oxígenos de C1/C2 y C5/C6.

En la orientación de la furanosa representada, los sustituyentes oxigenados de C1 y C2 apuntan ambos por debajo del anillo. Por tanto, la configuración anomérica de este derivado de D-glucosa es α . La disposición cis también permite la formación del anillo de 1,2-acetónido de cinco miembros.

La acetona, $\text{CC}(=\text{O})\text{C}$, reacciona con dos pares de grupos hidroxilo y se eliminan dos moléculas de agua, O. La reacción global ajustada es



El producto $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_6$ es **A**.

8.1.2 — Por qué sirve cualquiera de los anómeros de partida

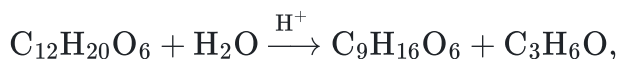
La catálisis ácida permite la apertura del anillo y la interconversión de los anómeros y de las formas cíclicas de la glucosa. El intermedio de cadena abierta es la **D-glucosa**, $\text{O}=\text{C}[\text{C}@\text{H}](\text{O})[\text{C}@@\text{H}](\text{O})[\text{C}@\text{H}](\text{O})[\text{C}@\text{H}](\text{O})\text{CO}$.

En consecuencia, cualquiera de los anómeros de partida puede proporcionar la configuración de α -glucofuranosa que queda fijada en **A**. El anómero de partida no determina de manera unívoca el producto protegido.

8.1.3 — Hidrólisis selectiva

El 5,6-acetónido terminal puede eliminarse en condiciones ácidas acuosas suficientemente suaves, conservando el 1,2-acetónido. El reactivo apropiado es el **ácido acético acuoso al 50%**.

La transformación ajustada es



es decir, **A** da **B** y acetona.

Las opciones con mayor acidez no son adecuadas para la hidrólisis selectiva deseada. Los acetónidos son estables en medio básico acuoso, por lo que el hidróxido de sodio, $[\text{Na}^+][\text{OH}^-]$, no es el reactivo apropiado.

8.1.4 — Selección de la representación correcta de B

La hidrólisis de un acetónido no invierte la configuración de C5. Por tanto, **B** debe conservar la configuración de C5 de la D-glucosa.

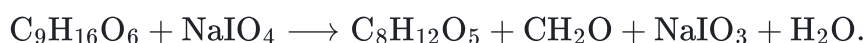
En las dos representaciones propuestas, la proyección de la cadena lateral tiene C6 arriba y C4 abajo. Esto invierte su orden vertical con respecto a la proyección de Fischer habitual de la glucosa. Una rotación de 180° de una proyección de Fischer conserva la configuración, pero intercambia la izquierda y la derecha.

Por tanto, con C6 por encima de C5, el hidroxilo de C5 debe estar a la **izquierda**. Esto corresponde a la **segunda estructura**.

8.2.1 — Estructuras de C, D₁, D₂, E y F

Formación de C. El único diol vecinal no protegido de **B** es la unidad C5–C6. El metaperyodato de sodio, $[\text{Na}^+] \cdot [\text{O}^-] \text{I} (= \text{O}) (= \text{O}) = \text{O}$, rompe este enlace. C5 se convierte en un aldehído, mientras que el C6 original se separa como **metanal**, $\text{C}=\text{O}$.

La reacción ajustada, que incluye el **yodato de sodio**, $[\text{Na}^+] \cdot [\text{O}^-] \text{I} (= \text{O}) (= \text{O}) = \text{O}$, es



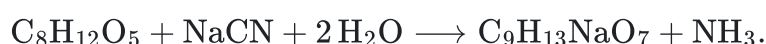
Así, **C** conserva el esqueleto de furanosa protegido, pero tiene un aldehído unido directamente a C4. Su fórmula concuerda con la masa molar proporcionada:

$$M(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5) = 8(12.01) + 12(1.008) + 5(16.00) = 188.18 \text{ g mol}^{-1} \approx 188.2 \text{ g mol}^{-1}.$$

Para dibujar **C**, conserve la configuración de la furanosa de **B** y sustituya su cadena lateral en C4 por $-\text{CHO}$. C5 es ahora trigonal y no tiene configuración.

Formación de D₁ y D₂. El cianuro de sodio, $[\text{Na}^+] \cdot [\text{C}^-] \# \text{N}$, ataca cualquiera de las caras del aldehído plano en C5, dando lugar a dos configuraciones en C5. La hidrólisis alcalina convierte el grupo nitrilo introducido en un carboxilato y libera **amoníaco**, N .

Para cualquiera de los epímeros, la transformación global ajustada es



Los productos son carboxilatos de sodio en las condiciones alcalinas indicadas. El carbono del cianuro añadido es su **C6**.

El polisacárido natural más abundante es la celulosa, cuya hidrólisis da D-glucosa. Por tanto, **F** es D-glucosa y **D₁** debe ser el epímero que da la configuración de la D-glucosa al reducirse. **D₂** tiene la configuración opuesta en C5.

Las configuraciones correspondientes pueden registrarse mediante la siguiente convención de proyección de Fischer: C1 arriba y C6 abajo.

Centro	Rama de D ₁ : configuración de D-glucosa	Rama de D ₂ : configuración de L-idosa
Sustituyente oxigenado de C2	Derecha	Derecha
Sustituyente oxigenado de C3	Izquierda	Izquierda

Centro	Rama de D ₁ : configuración de D-glucosa	Rama de D ₂ : configuración de L-idosa
Sustituyente oxigenado de C4	Derecha	Derecha
Sustituyente oxigenado de C5	Derecha	Izquierda

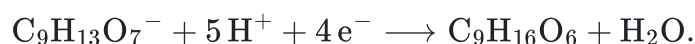
Las configuraciones de C1–C4 de la furanosa protegida permanecen inalteradas. Como el centro de referencia D/L cambia en C5, la configuración anomérica conservada se designa **α-D** en **D₁** y **β-L** en **D₂**.

Para las representaciones de la furanosa protegida, utilice la orientación del enunciado:

- El oxígeno del anillo arriba, C1 a la derecha y C2–C3 a lo largo del borde inferior.
- Los oxígenos del acetónido en C1 y C2 apuntan por debajo del anillo.
- El hidroxilo de C3 y la cadena lateral de C4 apuntan por encima del anillo.
- **D₁** y **D₂** difieren únicamente en la configuración de C5 de la cadena lateral.

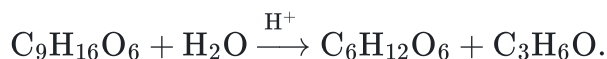
Reducción a E. El hidruro de litio y aluminio, [Li⁺] · [AlH₄[–]], reduce el carboxilato de C6 a un alcohol primario sin modificar C5. En consecuencia, **E es idéntico a B**.

Una semirreacción de reducción ajustada para el anión orgánico es



Esto expresa el balance redox neto, incluido el tratamiento final de protonación.

Hidrólisis a F. El ácido clorhídrico acuoso, [H⁺] · [Cl[–]], elimina el acetónido restante:



El azúcar liberado establece un equilibrio entre formas de distinto tamaño de anillo y entre anómeros.

Para dibujar **F** como un anillo de seis miembros, utilice la orientación convencional de Haworth de la glucopiranososa: el oxígeno del anillo en la parte superior derecha, C1 a la derecha y la numeración en sentido horario a través de C2–C5. Dibuje:

- C2–OH **hacia abajo**;
- C3–OH **hacia arriba**;
- C4–OH **hacia abajo**;
- el sustituyente hidroximetilo de C5 **hacia arriba**;
- C1–OH con un **enlace ondulado**.

La hidrólisis no fija la configuración anomérica. El anómero predominante, la β-D-glucopiranososa, adopta la conformación de silla ⁴C₁, con todos los grupos hidroxilo y el sustituyente hidroximetilo en posición ecuatorial. El SMILES no especifica esta conformación de silla.

8.2.2 — Marcaje selectivo del carbono 6

El seguimiento de los carbonos es



Por tanto, el uso de ^{13}C -**cianuro de sodio**, $[\text{Na}^+] \cdot [^{13}\text{C}-]\text{N}$, da **[6- ^{13}C]-D-glucosa**.

La ruta sustituye un único carbono del esqueleto por el carbono marcado aportado por el cianuro, lo que la hace útil para el **marcaje selectivo de C6**.

8.3.1 — Estructuras de G y H

Neutralización y lactonización. Un equivalente de ácido clorhídrico convierte **D₂** en **ácido 1,2-O-isopropiliden-β-L-idofuranurónico**:

CC1(C)O[C@H]2O[C@H]([C@@H](O)C(=O)O)[C@H](O)[C@H]2O1

La neutralización ajustada es



donde el cloruro de sodio es $[\text{Na}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$.

El calentamiento en **tolueno**, Cc1ccccc1, favorece la esterificación intramolecular entre el grupo carboxilo de C6 y el hidroxilo de C3:

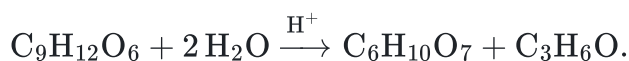


Esto produce la **6,3-lactona G**. Sus tres anillos son:

1. El anillo original de furanosa de cinco miembros.
2. El anillo de 1,2-acetónido de cinco miembros.
3. Una lactona de cinco miembros que contiene el oxígeno originalmente unido a C3, seguido de C6, C5, C4 y C3.

Para la representación, una el oxígeno de C3 al carbono carbonílico de C6, conservando todas las configuraciones existentes. El hidroxilo de C5 permanece libre. El SMILES estereoquímico de las Respuestas fija su orientación.

Hidrólisis a H. El ácido acuoso hidroliza tanto el acetónido como la lactona. La reacción global ajustada es



El ácido derivado de azúcar resultante tiene la configuración de la L-idosa y un grupo carboxilo en C6: es el **ácido L-idurónico**.

Para representar su forma de seis miembros, el **ácido L-idopiranurónico**, utilice la misma orientación de Haworth que para **F**. Dibuje:

- C2-OH **hacia abajo**;
- C3-OH **hacia arriba**;
- C4-OH **hacia abajo**;
- el sustituyente carboxilo de C5 **hacia abajo**;
- C1-OH con un **enlace ondulado**.

El oxígeno del anillo es el oxígeno originalmente unido a C5. El enlace ondulado refleja el establecimiento del equilibrio anomérico tras la desprotección. Esta descripción de Haworth fija la configuración sin asignar una conformación de silla concreta.

8.3.2 — Uniones entre anillos en G

El acetónido y la furanosa comparten el **enlace C1–C2**. Los dos enlaces a los oxígenos del acetónido se encuentran en la misma cara del anillo de furanosa, por lo que esta unión es **cis**.

La lactona y la furanosa comparten el **enlace C3–C4**. El oxígeno de C3 y la cadena lateral de C4 que forman la lactona también se encuentran en la misma cara, por lo que esta unión es **cis**.

Por tanto, **ambas uniones son cis**.

8.3.3 — Propiedades de H

Propiedad propuesta	¿Verdadera?	Motivo
Azúcar reductor	Sí	Su hemiacetal anomérico libre puede abrirse para dar un aldehído y reaccionar con el reactivo de Fehling.
Ácido aldárico	No	Solo tiene un grupo carboxilo.
Ácido aldónico	No	Su grupo carboxilo está en C6; C1 sigue siendo el extremo reductor.
Ácido urónico	Sí	La posición del alcohol primario terminal C6 está ocupada por un grupo carboxilo.
Cetosa	No	Su grupo reductor en la forma de cadena abierta es un aldehído.
Lactona	No	La lactona de G se ha hidrolizado; el anillo de piranosa es un hemiacetal.
Azúcar D	No	Su configuración en C5 lo sitúa en la serie L .
Aquiral	No	Tiene estereocentros fijos y carece de simetría interna que lo haga aquiral.
Compuesto meso	No	Carece de la simetría interna necesaria.

Los resultados se comprobaron con los resultados oficiales publicados por los organizadores.